



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

**Estudio teórico-experimental de nanomateriales
compuestos con base de carbono para la detección
de moléculas orgánicas.**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRÍA EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

ALAN OMAR CARDOSO JUAREZ

DIRECTOR(ES): VIVECHANA AGARWAL, JESÚS MUÑIZ SORIA

**NOMBRE DE LOS SINODALES: NAVEEN KUMAR REDDY BOGIREDDY,
EDGAR EDUARDO ANTUNEZ CERON, ADALBERTO ALEJO MOLINA,
VIVECHANA AGARWAL, JESÚS MUÑIZ SORIA**

CUERNAVACA, MORELOS

AGOSTO, 2023

Resumen

Desarrollar un sensor óptico no tóxico, biocompatible, y sensible, para la detección del 4-nitrofenol (4NF) en medio acuoso, es un desafío clave, debido a los diversos efectos adversos que el 4-nitrofenol causa a los organismos vivos, sin embargo, aún no se conoce de manera precisa el fenómeno que explique la selectividad de los puntos de carbono al 4NF. En este trabajo, se presentan puntos de carbono sintetizados por el método hidrotermal dopados con distintos heteroátomos, como el nitrógeno (NCDs), azufre (SCDs) y el conjunto de azufre y nitrógeno (NSCDs), además de puntos dopados con nitrógeno sintetizados por pirólisis y microondas. Los puntos de carbono (CDs) se usaron para censar al 4NF. La caracterización óptica fue realizado a través de absorbancia y fotoluminiscencia. Los CDs muestran una excelente estabilidad para detectar el 4-nitrofenol en agua. También se realizaron cálculos por Teoría del Funcional de la Densidad (DFT por sus siglas en inglés) para comprender el fenómeno de absorción del 4-nitrofenol en los CDs. Se hicieron cálculos de energía de adsorción, distribución de cargas mediante isosuperficie, estructura de bandas, densidad de estados parciales, función de localización de electrones, indicador de traslape de densidad y estudio por teoría de átomos en moléculas, todos estos cálculos se hicieron con el funcional Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), que es un tipo de funcional de aproximación de gradiente generalizada (GGA por sus siglas en inglés). Este estudio abre el camino para el diseño racional de puntos de carbono, para detectar de manera efectiva el 4-nitrofenol en solución.

Abstract

Developing a non-toxic, biocompatible, and sensitive optical sensor for the detection of 4-nitrophenol (4-NP) in an aqueous medium is a key challenge, due to the various adverse effects that 4-nitrophenol causes to living organisms, however, the phenomenon that explains the selectivity of carbon dots (CDs) to 4NF is still not precisely known. In this work, carbon dots synthesized by the hydrothermal method doped with different heteroatoms, such as nitrogen (NCDs), sulfur (SCDs) and the ensemble of sulfur and nitrogen (NSCDs), in addition to nitrogen-doped dots synthesized by pyrolysis and microwave are presented. The CDs were used to censor the 4NF. Optical characterization was performed through absorbance and photoluminescence. The CDs show excellent stability for detecting 4-nitrophenol in water. Density Functional Theory (DFT) calculations were also performed to understand the adsorption phenomenon of 4-nitrophenol on CDs. Calculations of adsorption energy, charge distribution by isosurface, band structure, density of partial states, electron localization function, density overlap indicator and atom-in-molecule theory study were performed, all these calculations were done with the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) functional, which is a type of generalized gradient approximation (GGA) functional. This study paves the way for the rational design of PCNs to effectively detect 4-nitrophenol in solution.

Agradecimiento

Agradezco al Consejo Nacional de Humanidades Ciencia y Tecnología (CONAHCYT) por la beca otorgada para llevar a cabo mis estudios de maestría. Al Centro de Investigación en Ingenierías y Ciencias Aplicadas (CIICAp) de la UAEM, por la infraestructura con la que fue posible realizar el proyecto.

Se agradece la infraestructura computacional proporcionada por el Laboratorio Nacional de Conversión y Almacenamiento de Energía (CONAHCYT) bajo el proyecto No. 270810 así como al Departamento de Supercómputo de la UNAM por los recursos computacionales bajo los proyectos No. LANCAD-UNAM-DGTIC-370 y LANCAD-UNAM-DGTIC-310, Ciencias básicas CONAHCYT. Programa A1-S-13294. PAPIIT, No. IN106122.

A mis directores, el Dr. Jesús Muñiz Soria y la Dra. Vivechana Agarwal por haberme dado la oportunidad de trabajar con ustedes y compartir su valioso conocimiento y experiencia conmigo, su orientación y disposición durante este periodo, que además trascendieron, motivaron y fomentaron mi espíritu investigador y pensamiento científico.

A mi comité tutorial, el Dr. Naveen Kumar Reddy Bogireddy, el Dr. Edgar Eduardo Antúnez Ceron, el Dr. Adalberto Alejo Molina, el Dr. Jesús Muñiz Soria y la Dra. Vivechana Agarwal, por sus aportes realizados siempre de forma constructiva y concreta.

A el Dr. Naveen Kumar Reddy Bogireddy y el Dr. Christian Alejandro Celaya López, quienes me brindaron su apoyo, orientación, asesoría y comprensión en el desarrollo del presente estudio, en la parte experimental y teórica, respectivamente. Y agradezco a todos aquellos que con su acompañamiento y ayuda hicieron posible la realización de esta tesis de maestría.

Dedicatoria

Primero a Dios por haberme dado la oportunidad de vivir esta maravillosa experiencia de aprendizaje, por su amor y bondad infinita hacia mí, por ser fuente de mi esperanza, mi fortaleza y acompañarme cada día de mi vida.

A mis padres Sheila Juárez Vallejo Y Miguel Alejandro Cardoso Nava, por todo su ejemplo y amor incondicional.

A mi esposa Alma Julieta Torres Olivares, mi hijo Clark Allen Cardoso Torres, y a mi hija Lana Alicia Nicole Cardoso Torres, quienes son la gran motivación por la que yo me esfuerzo, y la fuente de mi alegría.

Índice

Resumen.....	i
Abstract	ii
Agradecimiento.....	iii
Dedicatoria	iv
Índice	v
Lista de tablas	vii
Listas de figuras	ix
Capítulo 1. Antecedentes	10
Estado del arte	10
Planteamiento del problema	12
Justificación.....	13
Hipótesis	14
Objetivo general.....	14
Objetivos específicos:.....	15
Capítulo 2. Marco teórico.....	16
2.1 Óxido de grafeno	16
2.2 Radiación electromagnética.....	17
2.2.1 ¿Qué es un fotón?	18
2.2.2 Fluorescencia.....	19
2.2.3 Absorción de radiación electromagnética	21
2.3 Teoría funcional de la densidad (DFT)	21
2.3.1 Teoremas de Hohenber y Kohn.....	22
2.3.3 Energía de adsorción	24
2.3.4 Densidad de estados.....	25
2.3.5 Isosuperficie	26
2.3.6 indicador de regiones superpuestas de densidad (DORI).....	26
2.3.7 Función de Localización Electrónica (ELF).....	28
Capítulo 3. Detalles experimentales y desarrollo teórico	30
3.1 Detalles experimentales	30

3.1.1 Material.....	30
3.1.2 Equipos utilizados.....	30
3.1.3 Metodología experimental	30
3.1.3.1 Síntesis de puntos de carbono	30
3.1.3.2 Espectros de fotoluminiscencia, emisión (PL)	32
3.1.3.3 Espectros de fotoluminiscencia, excitación (PLE).....	32
3.1.3.4 Absorbancia.....	32
3.1.3.5 Selectividad de los puntos de carbono a contaminantes orgánicos.....	33
3.2 Desarrollo teórico.....	33
3.2.1 Infraestructura de cómputo de alto rendimiento	33
3.2.2 Herramientas computacionales	33
3.2.3 Metodología teórica	33
3.2.3.1 Optimización de modelos moleculares y metodología teórica	33
3.2.3.2 Energía de adsorción	35
3.2.3.3 Distribución de cargas.....	37
3.2.3.4 Isosuperficie	37
3.2.3.5 Densidad de estados y densidad parcial de estados	38
3.2.3.6 Estructura de bandas	39
3.2.3.7 Función de localización de electrones e indicador de traslape de densidad	40
3.2.3.8 Átomos en moléculas.....	42
Capítulo 4. Resultados y discusión.....	43
4.1 Resultados experimentales.....	43
4.1.1 Absorbancia.....	43
4.1.2 Espectros de fotoluminiscencia.....	44
4.1.3 Selectividad	49
4.2 Resultados teóricos	53
4.2.1 Optimización	53
4.2.2 Isosuperficie de diferencia de carga electrónica.....	54
4.2.3 Energía de adsorción	55
4.2.4 Estructura de bandas y densidad de estados parciales (PDOS)	56
4.2.5 Átomos en moléculas	60
4.2.6 Cálculo sobre tipo de enlace	61

Capítulo 5. Conclusiones	64
Referencias	65
Apéndice.....	72
Espectroscopia UV-Vis.....	80
Microscopio electrónico de barrido (SEM)	80
Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	81
Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	81
Anexos.....	83
Participación con poster en la XX Reunión Mexicana de Físicoquímica Teórica	83
Participación con asistencia en la XX Reunión Mexicana de Físicoquímica Teórica	84
Participación en taller en el Congreso Internacional en tecnología Innovación y Docencia (CITITD 2023)	85
Participación en taller en el Congreso Internacional en tecnología Innovación y Docencia (CITITD 2023)	86
Participación como ponente en el Seminario de Estudiantes de Ciencia de Morelos.....	87

Lista de tablas

Tabla 1 Antecedentes sobre materiales de carbono para remoción de contaminantes.	11
Tabla 2 Energía de adsorción en eV.	56
Tabla 3 Tipo de enlace se sistemas de interacción entre contaminantes y superficies de carbono.	60

Listas de figuras

Figura 1 Estructura química: a) grafeno y b) óxido de grafeno	17
Figura 2 Representación gráfica de una transición electrónica en un átomo	18
Figura 3 Diagrama de Jablonski donde se representan las principales transiciones energéticas que dan lugar a la fluorescencia y fosforescencia. (Imagen modificada de Jesús Ciegales Canga. Julio 2016, CQDs)	20
Figura 4 Representación esquemática de la adsorción.....	24
Figura 5 Gráfica del modelo de gas de electrones libres.	26
Figura 6 Ejemplo de Isosuperficie de densidad electrónica.	26
Figura 7 Sintaxis de “& CONTROL” en archivo de entrada para calcular single point en Quantum ESPRESSO.	36
Figura 8 Conjunto de datos de entrada para obtener archivos. CUBE en Quantum ESPRESSO.	38

Figura 9 Sintaxis de conjunto de datos de entrada para obtener DOS en Quantum ESPRESSO.	39
Figura 10 Sintaxis de conjunto de datos de entrada para obtener PDOS en Quantum ESPRESSO.....	39
Figura 11 Sintaxis en archivo de entrada para cálculo de bandas en Quantum ESPRESSO, a) &CONTROL y b) K_POINTS.....	40
Figura 12 Archivo de entrada para obtención de archivo de bandas en Quantum ESPRESSO.	40
Figura 13 Archivo de entrada para obtención de cálculos ELF en Quantum ESPRESSO.	41
Figura 14 Archivo de entrada para obtención de cálculos DORI en Quantum ESPRESSO.	41
Figura 15 Espectros de absorbancia de concentraciones crecientes de 4-nitrofenol con puntos de carbono, a) dopados con azufre y nitrógeno, b) dopados con nitrógeno y c) dopados con azufre.....	44
Figura 16 Espectros de fotoluminiscencia por emisión de puntos de carbono, a), b) y c) dopados con azufre y nitrógeno partiendo de 0.05,0.15 y 0.25g de tiourea respectivamente, d) dopados con azufre, e) dopados con nitrógeno, f) dopado con nitrógeno sintetizado por método asistido por microondas y g) dopado con nitrógeno sintetizado por pirolisis.	46
Figura 17 Espectros de fotoluminiscencia por excitación, de puntos de carbono, a), b) y c) dopados con azufre y nitrógeno partiendo de 0.05,0.15 y 0.25g de tiourea respectivamente, d) dopados con azufre, e) dopados con nitrógeno, f) dopado con nitrógeno sintetizado por método asistido por microondas y g) dopado con nitrógeno sintetizado por pirolisis.	48
Figura 18 Gráficas de selectividad mediante PL, de puntos de carbono, a), b) y c) dopados con azufre y nitrógeno partiendo de 0.05,0.15 y 0.25g de tiourea respectivamente, d) dopados con azufre, e) dopados con nitrógeno, f) dopado con nitrógeno sintetizado por método asistido por microondas y g) dopado con nitrógeno sintetizado por pirolisis.	50
Figura 19 Gráficas de selectividad mediante absorbancia, de puntos de carbono, a), b) y c) dopados con azufre y nitrógeno partiendo de 0.05,0.15 y 0.25g de tiourea respectivamente, d) dopados con azufre, e) dopados con nitrógeno, f) dopado con nitrógeno sintetizado por método asistido por microondas y g) dopado con nitrógeno sintetizado por pirolisis.	51
Figura 20 Gráficas de barras de selectividad de puntos de carbono, a), b) y c) dopados con azufre y nitrógeno partiendo de 0.05,0.15 y 0.25g de tiourea respectivamente, d) dopados con azufre, e) dopados con nitrógeno, f) dopado con nitrógeno sintetizado por método asistido por microondas y g) dopado con nitrógeno sintetizado por pirolisis.	52
Figura 21 Optimización de sistemas de carbono interaccionando con 4NF, a) prístino, b) dopado con N, c) dopado con S, d) dopado con N-S, e) dopado con P, f) dopado con N-P, g) dopado con P-S y h) dopado con N interaccionando con 4nitrofenolato.	54
Figura 22 Isosuperficies de sistemas de carbono interaccionando con 4NF, a) prístino, b) dopado con N, c) dopado con S, d) dopado con N-S, e) dopado con P, f) dopado con N-P, g) dopado con P-S y h) dopado con N interaccionando con 4nitrofenolato.	55
Figura 23 Estructura de bandas y espectro PDOS de superficies dopadas (a) grafeno prístino, (b) N, (c) S, (d) N-S, (e) P, (f) N-P y (g) P-S.....	58

Figura 24 Estructura de bandas y espectro PDOS de superficies dopadas (a) grafeno prístino, (b) N, (c) S, (d) N-S, (e) P, (f) N-P, (g) P-S y (h) N interaccionando con 4nitrofenolato.	59
Figura 25 Gráficas de intención entre 4-NF y superficies de carbono, a) prístino, b) dopado con nitrógeno, c) dopado con azufre y d) dopado con fósforo.	62
Figura 26 Gráficas de intención entre 4-NF y superficies de carbono, a) nitrógeno interaccionando con 4nitrofenolato, b) dopado con N-P, c) dopado con N-S y d) dopado con P-S.	63

Lista de apéndices

Apéndice 1 Gráficas de intención entre 4AF y superficies de carbono, a) G, b) GN, c) GS, d) GP, e) GNP, f) GNS y g) GPS.	72
Apéndice 2 Gráficas de intención entre 4AF y superficies de carbono, a) G, b) GN, c) GS, d) GP, e) GNP, f) GNS y g) GPS.	73
Apéndice 3 Gráficas de intención entre catecol y superficies de carbono, a) G, b) GN, c) GS, d) GP, e) GNP, f) GNS y g) GPS.	74
Apéndice 4 Gráficas de intención entre fenol y superficies de carbono, a) G, b) GN, c) GS, d) GP, e) GNP, f) GNS y g) GPS.	75
Apéndice 5 Estructura de bandas y espectro PDOS de superficies dopadas (a) grafeno prístino, (b) N, (c) S, (d) N-S, (e) P, (f) N-P y (g) P-S, interaccionando con 4AF.	76
Apéndice 6 Estructura de bandas y espectro PDOS de superficies dopadas (a) grafeno prístino, (b) N, (c) S, (d) N-S, (e) P, (f) N-P y (g) P-S, interaccionando con 2AF.	77
Apéndice 7 Estructura de bandas y espectro PDOS de superficies dopadas (a) grafeno prístino, (b) N, (c) S, (d) N-S, (e) P, (f) N-P y (g) P-S, interaccionando con Catecol.	78
Apéndice 8 Estructura de bandas y espectro PDOS de superficies dopadas (a) grafeno prístino, (b) N, (c) S, (d) N-S, (e) P, (f) N-P y (g) P-S, interaccionando con Fenol.	79

Lista de anexos

Anexo 1 Constancia de participación con poster en la XX Reunión Mexicana de Físicoquímica Teórica.	83
Anexo 2 Constancia de asistencia a la XX Reunión Mexicana de Físicoquímica Teórica.	84
Anexo 3 Reconocimiento por apoyo en taller en el Congreso Internacional en tecnología Innovación y Docencia (CITITD 2023).....	85
Anexo 4 Reconocimiento por participación en el concurso de posters en el XXIV Aniversario del Centro de investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas	86
Anexo 5 Reconocimiento por participación como ponente en el Seminario de Estudiantes de Ciencia de Morelos.....	87

Capítulo 1. Antecedentes

Estado del arte

La teoría de funcionales de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) es un método que se usa en los cálculos cuánticos de la estructura electrónica de los materiales, tanto en la química cuántica como en la física de la materia condensada, lo que le da un uso adecuado para la simulación de materiales. En la literatura se reportan varios trabajos donde se han hecho estudios con DFT, entre los más importantes está el trabajo de (Farfán, 2015) quien determinó de manera teórica el valor del Band gap del sólido cristalino $\text{Bi}(\text{OH})\text{CrO}_4$ cromato básico de bismuto(III) usando el programa Quantum ESPRESSO versión 5.1.1 bajo la teoría del funcional de la densidad y con ese trabajo estableció una metodología que permite estudiar teóricamente diferentes sistemas sólidos cristalinos, con el fin de diversos enfoques de la catálisis heterogénea. Por su parte (Chaparro, 2014) Estudio la adsorción de azul de metileno sobre óxido de grafeno y concluyo que la capacidad de adsorción aumenta al aumentar el pH de la dispersión de OG y decrece a valores bajos de pH, este resultado confirma que las atracciones electrostáticas predominan en el proceso de adsorción. (Wang et al. 2017), estudiaron el efecto de diferentes concentraciones iniciales de 4-NP, concentraciones iniciales de reductor, dosis de catalizador y temperaturas de reacción, para entender la adsorción y reducción de 4-NP. (Supong et al. 2019) informaron que los grupos carboxilo en el carbono activado interactuaban fuertemente con el 4-NP, y recientemente nuestro grupo (Bogireddy, 2022) informó del papel de la piridina N en la reducción del 4-NP.

Por otro lado, la química computacional es la disciplina que comprende todos aquellos aspectos de la investigación en química que se benefician de la aplicación de las computadoras, que más tarde se definiría por Hopfinger en

1985 como el “Modelado cuantitativo del comportamiento químico empleando una computadora y los formalismos de la química teórica”. De esa manera ahora se puede entender como el área de la Química que usa el modelado y simulación en la computadora para ayudar a resolver problemas químicos, emplea los métodos de la Química Teórica, incorporados en programas computacionales eficientes, para calcular la estructura y propiedades de átomos, moléculas, sistemas biológicos y nanomateriales (Cuevas, 2005). Su desarrollo fue impulsado en sus inicios, por las compañías farmacéuticas a finales de los setenta, con la finalidad de desarrollar moléculas que tuvieran posibilidades elevadas de mostrar actividad biológica deseada, aunque los métodos para poder crear los algoritmos que se puedan computar en programas, tienen su origen en 1927, con el desarrollo de la teoría atómica que llevó al físico austríaco Erwin Schrödinger a proponer la famosa ecuación que lleva su nombre; la cual sirve para obtener las energías cuantizadas de sistemas, y da la forma de la función de onda, de manera que pueden ser calculadas otras propiedades. Adicionalmente, en 1998 el austro-estadounidense Walter Kohn y el británico John Pople ganaron el Premio Nobel en Química, por el desarrollo de la teoría de funcionales de la densidad y métodos computacionales de química cuántica con los que se podían investigar propiedades de moléculas en procesos químicos.

Tabla 1 Antecedentes sobre materiales de carbono para remoción de contaminantes.

Cita	Proyecto	Aporte
(Castelar, 2013)	Equilibrio de adsorción del colorante azul de metileno sobre carbón activado	Cuando aumenta la concentración inicial de la disolución, mejora el proceso de adsorción.
(Carrillo & Herrera, 2019)	Remoción de azul de metileno de cuerpos de agua utilizando nanopartículas magnéticas Fe_3O_4 y carbón activado	El uso de nanopartículas magnéticas e imanes en las paredes de los recipientes,

		permiten una sedimentación más rápida del azul de metileno
(Ramírez & Valero, 2021)	Combinación de ozono y nanopartículas magnéticas verdes para la degradación de azul de metileno en agua residual sintética textil.	Las nanopartículas magnéticas verdes con ozono tienen gran eficiencia con un 87.02%
(Aylas, 2018)	Estudio de la adsorción de fenol, 4-nitrofenol y 4-clorofenol utilizando carbón activado modificado con cobre	Incorporar cobre al carbón aumenta su capacidad para adsorber la molécula de 4-nitrofenol.
(Carvajal et al, 2018)	Estudio de la adsorción de 4-nitrofenol desde solución acuosa sobre un carbón activado con heteroátomos nitrogenados en la superficie. aplicación del modelo de sips	concluye que la adsorción de 4-nitrofenol sobre el carbón activado se favorece por el incremento de grupos nitrogenados sobre su superficie.
(Aylas et al, 2016)	Modificación ácida del carbón activado y la influencia del grupo sustituyente en la adsorción de compuestos fenólicos	La capacidad de adsorción depende de la química superficial del carbón activo.

Planteamiento del problema

Existen muchos contaminantes orgánicos persistentes que pueden dañar la salud de los seres vivos y el medio ambiente incluso a bajas concentraciones. Estos contaminantes resisten la degradación causada por el sol, los agentes químicos y los microorganismos durante muchos años (Bogireddy et al. 2020). Entre los contaminantes orgánicos, el 4-nitrofenol (4-NP) es un material cristalino de color amarillo pálido y aspecto arenoso. El 4-NP se utiliza en la fabricación de fungicidas, insecticidas, productos farmacéuticos y tintes para oscurecer el cuero (Narayanan y Devaki 2015). La OMS y la EPA clasifican el 4-NP como sustancia química altamente peligrosa. El límite permisible de 4-NP en agua potable es de 1 µg/L de acuerdo con la NOM-127-SSA1-1994 (Gobierno de México 2000). Por un lado, respirar 4-NP puede irritar la nariz, la

garganta y los pulmones, provocando tos o dificultad para respirar; la exposición al 4-NP puede causar malestar estomacal, debilidad, taquicardia, confusión o fiebre (Serra et al. 2020). Por otro lado, una exposición alta o prolongada podría afectar el sistema nervioso e interferir con la capacidad de la sangre para transportar oxígeno (Kong et al. 2017); también puede causar dificultades respiratorias, colapso e incluso la muerte (Yeh y Chen 2014).

La identificación de 4-NP suele realizarse mediante electroquímica y cromatografía líquida de alta resolución (Bogireddy et al. 2020), lo que resulta caro y complicado. Por esta razón, es de gran importancia e interés desarrollar nuevas herramientas analíticas portátiles capaces de detectar 4-NP de forma altamente selectiva, sensible y rápida. Sin embargo, el uso de la espectroscopia fotoluminiscente requiere que la muestra emita luz cuando se irradia con radiación electromagnética UV-Visible (Wang y Hu 2014), y para ello se han desarrollado nanomateriales basados en carbono (Pandey et al. 2020).

Justificación

Aunque los puntos de carbono suelen fabricarse principalmente mediante tres técnicas: pirólisis (Kashani y Afkhami 2017), hidrotermal (Bogireddy et al. 2021) (solvotermal si el disolvente es distinto del agua) o microondas (de Medeiros et al. 2019), la síntesis hidrotérmica destaca por conseguir tamaños de partícula más homogéneos en condiciones controladas (Bogireddy et al. 2020). Además, se han utilizado diferentes precursores para sintetizar puntos de carbono selectivos al 4-nitrofenol, que pueden ser compuestos químicos como ácido cítrico (Qu et al. 2012), glucosa (Cui et al. 2021), y sacarosa (Cui et al. 2021), con dopantes a través de compuestos como urea (Tang et al. 2013), tiourea (Svetlana et al. 2020), y tiosulfato sódico (Bian et al. 2016). También se han sintetizado puntos de carbono utilizando precursores orgánicos, como hojas naturales de apio (Qu et al. 2020), *Escherichia coli* (Fan

et al. 2022), lodos de depuradora (Yaoping y Zhijin 2020), Auricularia Auricula (Tu et al. 2020) y semilla de aguacate (Mejí et al. 2022).

Por otra parte, para una mejor comprensión del mecanismo de interacción 4-NP, también se han realizado algunos análisis mediante cálculos DFT, como se mencionó en el estado de arte [(Wang et al. 2017), (Supong et al. 2019) (Bogireddy, 2022)], en donde destacan estudios sobre la interacción del 4-NP con dopantes y su concentración relativa en los puntos de carbono dopados con nitrógeno. Utilizando métodos de química teórica, que permiten la simulación de modelos moleculares y estructuras electrónicas para calcular las propiedades de estos sistemas. La eficacia de estas herramientas computacionales se ha demostrado correlacionando los resultados obtenidos a partir de los modelos y los resultados experimentales (Celaya et al. 2019).

Los resultados de este proyecto serán de un carácter científico y tendrán aplicaciones potenciales para los investigadores, así como la sociedad en general al tratar un tema tan prioritario como lo es la detección de contaminantes orgánicos.

Hipótesis

Los materiales a base de carbono pueden modificarse con relativa facilidad, y los compuestos orgánicos, pueden reaccionar mejor con una superficie si está funcionalizada, o si tiene elementos orgánicos. De este modo si se agrega oxígeno, nitrógeno, fósforo o azufre a un material base carbono, este podrá detectar mejor compuestos orgánicos.

Objetivo general

Estudiar nanomateriales compuestos basados en carbono para la detección de 4NF, para profundizar en el entendimiento sobre la selectividad al 4NF.

Objetivos específicos:

- Generar modelos de 4-nitrofenol, 4-aminofenol, 2-amonofenol, fenol y catecol para incorporación en matrices de grafeno y grafeno dopados.
- Optimizar los modelos de 4-nitrofenol, 4-aminofenol, 2-amonofenol, fenol y catecol, incorporados en matrices de grafeno y grafeno dopados, por medio de cálculos de estructura electrónica a nivel de Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT).
- Obtener las estructuras de bandas de cada modelo, con el código computacional Quantum ESPRESSO.
- Calcular la energía de adsorción de cada modelo por medio de cálculos SCF en el software Quantum ESPRESSO para conocer la naturaleza del enlace en estos materiales.
- Calcular la densidad de estados para cada modelo por medio del software Quantum ESPRESSO.
- Caracterizar muestras a nivel de laboratorio para conocer propiedades de los materiales y validar los resultados con los cálculos obtenidos a nivel de DFT.
- Estudiar el tipo de interacción entre la superficie de carbono y los contaminantes mediante la función de localización de electrones, indicador de traslape de densidad y estudio por teoría de átomos en moléculas

Capítulo 2. Marco teórico

2.1 Óxido de grafeno

Para hablar del óxido de grafeno primero hay que mencionar al grafeno (cuya estructura se muestra en la figura 1 a) el cual es un alótropo del carbono y un material muy prometedor, ya que tiene propiedades muy útiles, como su dureza más grande que el diamante, un excelente conductor de la electricidad, gran maleabilidad siendo esta rara en el material, ya que se sabe que los materiales duros suelen ser muy frágiles y poco maleables (Medrano, 2012).

El óxido de grafeno es un material que es grafeno pero que tiene oxígenos y grupos funcionales en la misma molécula. En cuanto a las propiedades que este material tiene, se encuentra que posee una resistencia eléctrica de $10^{12} \Omega/\text{sq}$, o mayor, por lo que es un material dieléctrico que tiene propiedades de fotoluminiscencia, por lo que se puede usar para crear pantallas de cristal líquido, para detectar la luz que viaja en fibras ópticas o aplicaciones optoelectrónicas. El óxido de grafeno es hidrófilo por lo que se dispersa fácilmente en agua y otros solventes orgánicos para formar coloides acuosos. Tiene una gran área superficial, además, se puede depositar en prácticamente cualquier sustrato y es un material que se puede usar para formar composites, debido a que puede ser mezclado fácilmente con polímeros y otros materiales (Martinez, 2013).

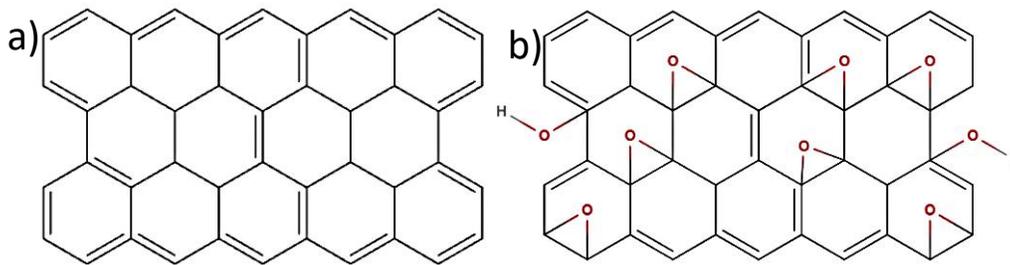


Figura 1 Estructura química: a) grafeno y b) óxido de grafeno

2.2 Radiación electromagnética

La radiación electromagnética es una forma de energía que se propaga a través del espacio en forma de ondas que consisten en la combinación de campos eléctricos y campos magnéticos que oscilan perpendicularmente entre sí y viajan a la velocidad de la luz.

La radiación electromagnética se puede clasificar en diferentes categorías según su frecuencia o longitud de onda. Las ondas de radio, la luz visible y las microondas son ejemplos de radiación electromagnética que interactúa de forma no ionizante con la materia, es decir, no tiene suficiente energía para ionizar los átomos o moléculas con los que interactúa. Sin embargo, en el extremo de alta energía del espectro electromagnético, se encuentran los rayos X y los rayos gamma, que son formas de radiación ionizante. Estas formas de radiación tienen suficiente energía para eliminar electrones de los átomos o moléculas, lo que puede tener efectos perjudiciales en los seres vivos. La radiación electromagnética tiene una amplia gama de aplicaciones en diversas áreas, como las comunicaciones inalámbricas, la tecnología médica, la investigación científica y la industria. Sin embargo, también es importante tener en cuenta los posibles efectos nocivos de la radiación ionizante y tomar medidas para protegerse de su exposición (Andrews, 2017).

2.2.1 ¿Qué es un fotón?

El fotón es de lo que se compone la luz, es una partícula elemental perteneciente a los bosones, por lo que tiene un spin igual a 1, su masa en reposo es nula, se mueve a la velocidad de la luz. El fotón es el cuanto, del campo electromagnético. Los fotones se emiten en muchos procesos naturales, tales como, cuando una partícula se aniquila con su correspondiente antipartícula, durante transiciones nucleares cuando un electrón pasa de un estado excitado a un estado basal como se muestra en la figura 2, en esas transiciones se emiten fotones de varias energías, que van desde ondas de radio hasta rayos gamma.

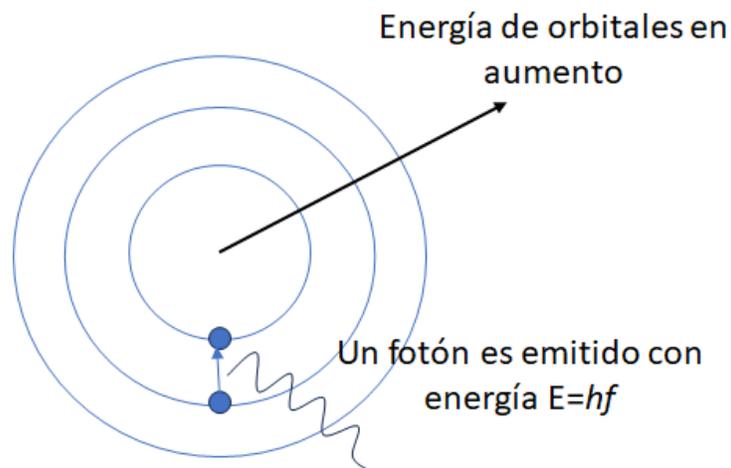


Figura 2 Representación gráfica de una transición electrónica en un átomo

Se ha dicho que los fotones son partículas y se pueden explicar por medio de la mecánica cuántica, pero el comportamiento de los fotones también se puede comprender como el comportamiento de una onda, el cual presenta fenómenos como la refracción, por lo que el fotón tiene dualidad onda-partícula.

Los fotones tienen diversas aplicaciones en ciencia y tecnología, como sus aplicaciones se encuentran: los láseres, los cuales funcionan mediante la liberación concentrada de fotones causados por el efecto fotoeléctrico; en chips, ya que cuando un fotón incide, genera una carga en un condensador el cual puede detectarse. En química se usan los fotones para determinar la presencia de elementos o moléculas, mediante la absorción o transmisión o reflexión de radiación electromagnética; en celdas fotovoltaicas se aprovecha la radiación solar que llega a la tierra a través de los fotones, de allí los fotones chocan con los electrones de los átomos de los semiconductores de las celdas, lo que origina que algunos electrones salgan de sus átomos y estos electrones libres viajan por un material conductor y así generar electricidad (Alemany et al., 2013) .

2.2.2 Fluorescencia

Una de las características más importantes de los CQD's es su intensa emisión de luminiscencia (fluorescencia) intrínseca. La fluorescencia es un tipo particular de luminiscencia que poseen las sustancias que son capaces de absorber energía en forma de radiaciones electromagnéticas y luego emitir parte de esa energía en forma de radiación electromagnética a una longitud de onda diferente. La energía total emitida es siempre menor a la energía total absorbida y la diferencia entre ambas es disipada en forma de calor, esto es así ya que, en la mayoría de los casos la longitud de onda emitida es mayor (por lo tanto, menor energía) que la absorbida. El mecanismo de fluorescencia típico implica tres pasos secuenciales, denominados: absorción, emisión no radiactiva y emisión. El ciclo completo es muy breve y transcurre en tiempos del orden de los nanosegundos (Skoog & West, 1980).

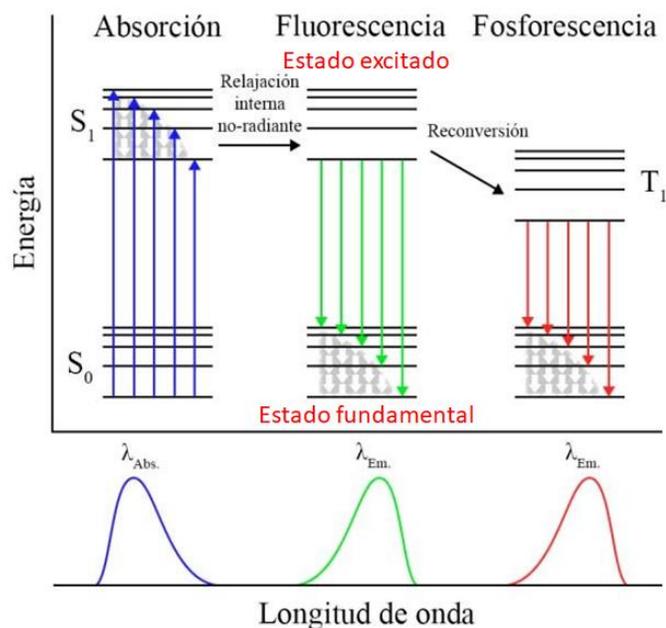


Figura 3 Diagrama de Jablonski donde se representan las principales transiciones energéticas que dan lugar a la fluorescencia y fosforescencia. (Imagen modificada de Jesús Ciegales Canga. Julio 2016, CQDs)

El fenómeno de fluorescencia puede ser fácilmente entendido gracias al esquema representado en la Figura 3 (Diagrama de Jablonski). El proceso comienza por la excitación de un electrón desde su estado basal (S_0) a un nivel energético excitado de mayor energía (S_2) en un estado vibracional alto. Esta promoción se produce cuando la molécula absorbe energía en forma de un cuanto de luz (fotón). El electrón que se encuentra en un estado electrónico excitado puede ceder parte de su energía en forma de radiaciones vibracionales. Esta partícula atómica puede ir descendiendo entre los distintos niveles vibracionales cediendo a su vez parte de energía en forma de calor. Finalmente, los electrones en estados excitados (S_1) descienden hasta el estado basal emitiendo luz (Fluorescencia) o perdiendo energía por procesos no radiativos (Jaffe & Miller, 1966).

Entre las teorías que confirman la alta fluorescencia de los CQDs se encuentran teorías basadas en la presencia de grupos funcionales en la

superficie de las nanopartículas; del pasivado de la superficie; del número de fluoróforos en su composición con diferentes grados de conjugación π ; y de la recombinación entre electrones y huecos localizados dentro de los clusters de carbono sp^2 incrustados en una matriz con carbonos sp^3 .

2.2.3 Absorción de radiación electromagnética

La absorción es el proceso por el cual la radiación electromagnética es captada por la materia. Cuando la absorción se produce dentro del rango de la luz visible, recibe el nombre de absorción óptica. Esta radiación, al ser absorbida, puede, bien ser reemitida o bien transformarse en otro tipo de energía, como calor o energía eléctrica. Los puntos de carbono muestran absorción óptica en la región ultravioleta del espectro. La absorbancia de este tipo de nanopartículas se atribuye a transiciones π - π^* de los enlaces dobles del carbono (C=C) y también debida a transiciones n - π^* de los enlaces C=O, principalmente (Zhu et al., 2015).

2.3 Teoría funcional de la densidad (DFT)

Es un procedimiento variacional alternativo a la solución de la ecuación de Schrödinger, en donde el funcional de la energía electrónica se minimiza respecto a la densidad electrónica; la densidad es una magnitud más simple de calcular que la función de onda, lo que en la práctica permite calcular sistemas más complejos; es una teoría importante en la física molecular, debido a que permite calcular las interacciones electrónicas, y por lo tanto las interacciones moleculares (Fiolhais, 2003).

El DFT tiene muchas ventajas como lo son, que las ecuaciones son más simples, respecto a otras ecuaciones de muchos cuerpos de mecánica

cuántica, por lo mismo requiere de un bajo costo computacional, se obtienen propiedades químicas como electronegatividad y dureza. El DFT tiene muchas aplicaciones como que permite tratar sistemas grandes y calcular más propiedades, deduce estructuras moleculares, útil para cálculo de frecuencias vibraciones, energía de ionización, afinidad electrónica, energía electrónica de excitación, cálculo de frecuencias poblacionales, cálculo de desplazamientos químicos en RMN y constantes de acoplamiento nucleares spin-spin, momentos dipolares, intensidades de IR y espectroscopia RAMAN, modelado de cúmulos de agua y otros sistemas enlazados por puentes de hidrógeno. Pero aun siendo una teoría muy útil tiene algunas desventajas, tales como, que el DFT está hecho para sistemas en estado base, de esta manera sus aplicaciones a estados excitados no son notorios.

2.3.1 Teoremas de Hohenber y Kohn

Los teoremas de Hohenberg-Kohn son dos resultados fundamentales en DFT, estos teoremas fueron propuestos en 1964 por Pierre Hohenberg y Walter Kohn, y son la base teórica que permite aplicar la DFT para resolver problemas cuánticos de manera eficiente (Richard, 2004).

Primer teorema de Hohenberg-Kohn: El primer teorema establece que la densidad electrónica de un sistema contiene toda la información necesaria para describir el comportamiento cuántico del sistema. En otras palabras, para cualquier sistema cuántico de muchos electrones, existe una correspondencia biunívoca entre el potencial externo del sistema y su densidad electrónica en el estado fundamental (estado base). Esto significa que, si dos sistemas diferentes tienen la misma densidad electrónica, tendrán propiedades electrónicas idénticas, sin importar sus diferencias en la configuración de

electrones y potenciales. Este primer teorema se describe con la ecuación siguiente (Ec.1).

$$E_v[\rho] = T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (\text{Ec.1})$$

Donde $E_v[\rho]$ es la energía total, $T[\rho]$ es la energía cinética, $V_{ne}[\rho]$ es la energía potencial núcleo-electrón y $V_{ee}[\rho]$ es la energía potencial.

Segundo teorema de Hohenberg-Kohn: El segundo teorema establece que la energía del estado base de un sistema cuántico puede ser expresada como un funcional de la densidad electrónica $\rho(r)$. Es decir, la energía total del sistema (energía electrónica más energía del núcleo) es una función de la distribución de electrones en el espacio, y se puede obtener directamente a partir de la densidad electrónica sin necesidad de conocer la función de onda de todos los electrones, lo que hace que la DFT sea computacionalmente más eficiente que otros métodos. El segundo teorema se describe con la ecuación siguiente (Ec.2)

$$E_v[\rho_0] \leq T[\rho] + V_{ee}[\rho] + \int \rho v(r) dr \quad (\text{Ec.2})$$

Donde $E_v[\rho_0]$ es la energía total, $T[\rho]$ es la energía cinética, $V_{ee}[\rho]$ es la energía potencial y $\rho v(r)$ es la densidad del potencial externo.

Gracias a los teoremas de Hohenberg-Kohn, la DFT se ha convertido en una herramienta esencial para investigar sistemas de muchos electrones en química cuántica, física de materiales y otras áreas de la ciencia. Sin embargo, es importante tener en cuenta que la eficiencia y precisión de la DFT dependen de la elección adecuada de aproximaciones para el funcional de la densidad,

ya que el funcional exacto aún es desconocido y solo se conocen aproximaciones numéricas para resolver el problema.

2.3.3 Energía de adsorción

La adsorción es un proceso en el que los átomos se adhieren a la superficie de un material al entrar en contacto con éste, como se muestra en la figura 4. Los cuales pueden estar formados por los mismos elementos o por elementos distintos. Adsorción puede ser básicamente de dos tipos, fisisorción en el que la especie adsorbida mantiene su naturaleza química o la quimisorción, en el cual la especie adsorbida no mantiene su naturaleza química (da lugar a una especie química distinta). La fisisorción es causada por fuerzas dispersivas como fuerzas de Van der Waals (Correa et al., 2014). Mientras que la quimisorción es causada por la formación de enlaces químicos (Mola et al., 2011), para que haya adsorción se requiere energía, en un sistema en donde ocurrió el fenómeno de adsorción será exotérmico debido a que la adsorción es un fenómeno espontáneo. Por lo tanto, liberará energía por lo que un cálculo con energía negativa (en un sistema donde se está calculando la adsorción) indicaría que hubo adsorción (Nieto et al., 2012).

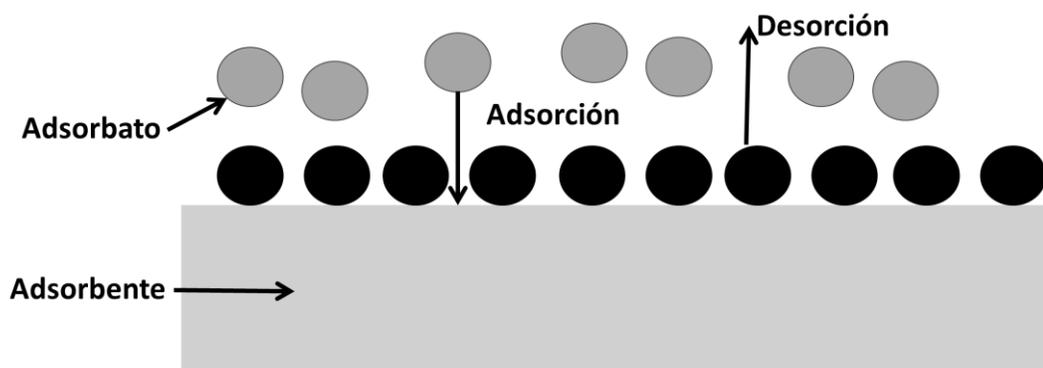


Figura 4 Representación esquemática de la adsorción.

2.3.4 Densidad de estados

Para comprender que es la densidad de estados primero hay que saber que es un estado, se refiere a cada una de las formas o etapas, que se pueden apreciar mediante la medición de ciertas propiedades que puede tomar un sistema físico en el tiempo. Cuando un sistema físico sufre cambios, un estado físico sería cualquiera de las situaciones posibles que resulten de estos cambios. Un estado puede referirse a conceptos más específicos, puede usarse “estado” para hablar de la manera en que se encuentra un material o sistema (estado de la materia) (Tonelli, 2015). En termodinámica se refiere a una descripción del sistema en base a características de propiedades físicas, como la temperatura, presión o el volumen, en mecánica clásica se refiere a las variables medibles que sirven para poder comprender su evolución en el tiempo, como su posición, velocidad o momento, o en mecánica cuántica, que se refiere a el número de partículas y los valores de magnitudes asociadas al sistema (Jacques et al, 1991). Entonces la densidad de estados representa el número de estados por unidad de energía y de esta manera la densidad de estados en función de la energía da el número de estados por unidad de volumen en un intervalo de energía (Anota, 2009). En el estado sólido los niveles de energía pueden representarse como un continuo, y de ese modo la densidad de estados puede graficarse como una curva, como se muestra en la figura 5.

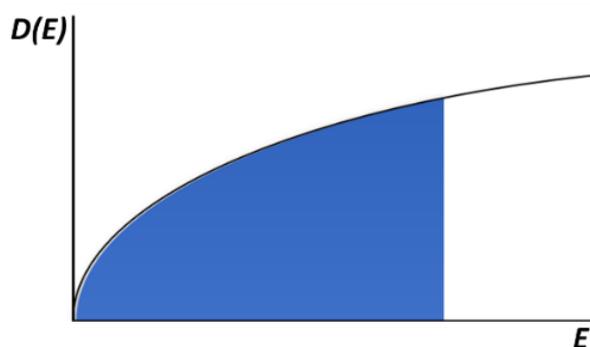


Figura 5 Gráfica del modelo de gas de electrones libres.

2.3.5 Isosuperficie

Isosuperficie es una técnica que permite visualizar datos escalares en 3D. Muestra una superficie de puntos de valor constante en el espacio 3D dentro de un volumen determinado, como lo pueden ser valores de temperatura, presión, densidad o velocidad (Ruisoto & Juanes, 2012), y puede verse como una extensión de contornos como se observa en la figura 6.

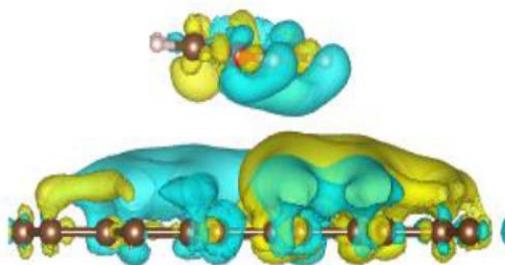


Figura 6 Ejemplo de Isosuperficie de densidad electrónica.

2.3.6 indicador de regiones superpuestas de densidad (DORI)

DORI es un método descriptor de enlace dependiente de la densidad que permite la representación simultánea de interacciones covalentes y no covalentes. El método se ajusta para revelar áreas en el espacio donde la

densidad electrónica total resulta de una fuerte superposición de densidades atómicas, moleculares o de capas, con lo que este enfoque resulta efectivo para describir diversos patrones de unión, incluidos los contactos de no unión. Además, se puede usar DORI para visualizar y cuantificar el concepto de compacidad electrónica en la química supramolecular (de Silva, 2014).

La ecuación que describe DORI (Ec. 3) es fundamentada en vectores de onda locales $[K(r)]$ los cuales se refiere a un vector en el espacio recíproco del cristal que caracteriza la periodicidad de la estructura cristalina y la naturaleza de las ondas electrónicas que se propagan en el material. En otras palabras, es un vector que describe cómo cambia la fase de la función de onda electrónica al moverse a través de la estructura cristalina.

$$\theta(r) = \frac{(\nabla k^2(r))^2}{(k^2(r))^3} \text{ (Ec. 3)}$$

Donde $\theta(r)$ en una unidad adimensional y $K(r)$ es el vector de onda local.

Haciendo un mapeo estándar al rango $[0,1]$ la ecuación de DORI (Ec.4) está cerca de 1 en las regiones de enlace y cerca de 0 en los núcleos y lejos de la molécula.

$$\gamma(r) = \frac{\theta(r)}{1+\theta(r)} \text{ (Ec. 4)}$$

Donde $\gamma(r)$ es una unidad adimensional cuyo papel es examinar las características geométricas de la densidad electrónica mediante la medición de las desviaciones de la exponencialidad única. Esto se basa en la observación de que las densidades electrónicas en átomos tienden a tener comportamientos exponenciales, excepto en las regiones de interacción, donde se superponen dos o más densidades atómicas. Lo mismo ocurre con las interacciones entre moléculas, ya que las colas de densidad molecular también exhiben un decaimiento exponencial. Este enfoque difiere de la mayoría de los descriptores de enlaces que buscan identificar la localización precisa de los electrones. En cambio, aquí se busca identificar las

desviaciones de la exponencialidad única para revelar las regiones donde se producen interacciones y superposiciones de densidades atómicas o moleculares.

2.3.7 Función de Localización Electrónica (ELF)

ELF es una herramienta utilizada en la física de la materia condensada y la química teórica para analizar la distribución de los electrones en un sistema molecular o sólido. La ELF permite obtener información sobre la localización y delocalización de los electrones en una estructura, lo que es relevante para entender las propiedades químicas y físicas de los materiales (Becke, 1990).

La ELF se define como una función matemática que evalúa la probabilidad de encontrar un electrón en una región del espacio, teniendo en cuenta la distribución de la densidad electrónica. Su principal objetivo es identificar las regiones en las que los electrones se localizan fuertemente, es decir, las regiones donde la densidad electrónica es alta y los electrones tienden a permanecer, y las regiones donde los electrones están deslocalizados, es decir, las regiones con baja densidad electrónica y alta movilidad de electrones.

Mediante el análisis de la ELF, se pueden identificar enlaces químicos fuertes (regiones de alta localización electrónica) y regiones de deslocalización, como pueden ocurrir en sistemas metálicos o materiales con enlaces covalentes extendidos. Esta información es útil para comprender la naturaleza química y las propiedades electrónicas de moléculas y sólidos, así como para estudiar las interacciones electrónicas y la reactividad química. La función de ELF se define en la siguiente ecuación (Ec. 5)

$$ELF = (1 + X_{\sigma}^2)^{-1} \text{ (Ec. 5)}$$

Donde X_{σ} se define como el índice de localización adimensional que se calibra en comparación con el gas de electrones con densidad uniforme ($X_{\sigma} = D_{\sigma}/D_{\sigma}^0$).

Siendo D_{σ}^0 el gas de electrones uniforme, el cual se describe como

$$D_{\sigma}^0 = (3/5)(6\pi^2)^{2/3} P_{\sigma}^{5/3} \text{ Siendo } P_{\sigma}(r) \text{ la densidad de espín.}$$

Capítulo. 3. Detalles experimentales y desarrollo teórico

3.1 Detalles experimentales

3.1.1 Material

Ácido cítrico (Fermont, $\geq 100,3\%$) como precursor de carbón; para los distintos dopantes en los CDs se usó: tiourea (Fermont, $\geq 99,1\%$) como dopante de N-S, urea (Sigma, $\geq 98\%$) y sulfato sódico (Meyer, $\geq 99\%$) como dopante de Sulfuro. Los contaminantes usados fueron: 4-nitrofenol, 4-aminofenol, 2-amino fenol, catecol y fenol (grado espectrofotométrico).

3.1.2 Equipos utilizados

La absorbancia de los puntos de carbono en el rango UV-visible (200-600nm) fue medido con un espectrofotómetro de la marca Thermo fisher scientific modelo EVO 60. Debido a que los puntos de carbono muestran emisión dependiente a la excitación, la fluorescencia de los puntos de carbono fue medido utilizando un espectrometro de fluorescencia Cary Eclipse.

3.1.3 Metodología experimental

3.1.3.1 Síntesis de puntos de carbono

Para la síntesis de los puntos de carbono se realizaron tres métodos distintos de síntesis (hidrotermal, síntesis asistida por microondas y pirólisis), como precursor del carbón se usó ácido cítrico y como precursor de los átomos dopantes se usó tiourea (para dopar con nitrógeno y azufre), urea (para dopar con nitrógeno) y tiosulfato de sodio (para dopar con azufre).

Con el método hidrotermal se sintetizaron cinco CDs: tres usando distintas concentraciones de tiourea (0.250 g, 0.150 g y 0.050 g) y 0.375 g de ácido

cítrico; un CDs usando 0.250 g de urea y 0.375 g de ácido cítrico, y un CDs usando 0.250 g de tiosulfato de sodio y 0.375 g de ácido cítrico. Con los métodos de síntesis asistida por microondas y pirólisis, se sintetizó un punto de carbono por cada método, usando 0.250 g de urea y 0.375 g de ácido cítrico. Para todos los puntos de carbono se sintetizaron usando 40 ml de agua desionizada.

A continuación, se describe la metodología para cada método.

Hidrotermal:

1. Primero se pesan los precursores en una balanza analítica, se miden 40 ml de agua desionizada y se mezclan en una parrilla con agitación magnética, hasta que la solución sea homogénea.
2. Se vierte la solución en una autoclave de acero inoxidable.
3. Se calienta la solución a una temperatura de 260 °C por dos horas.
4. Después de esperar a que la solución llegue a temperatura ambiente, se guardan los puntos de carbono y se realizan las caracterizaciones necesarias.

Síntesis asistida por microondas:

1. Primero se pesan los precursores en una balanza analítica, y se ponen en un microondas por un minuto.
2. Se miden 40 ml de agua desionizada y se mezcla junto a los precursores en una parrilla con agitación magnética, hasta que la solución sea homogénea.
3. A la solución resultante se le hace un baño ultrasónico por dos horas
4. Después, se guardan los puntos de carbono y se realizan las caracterizaciones necesarias.

Pirólisis:

1. Primero se pesan los precursores en una balanza analítica, y se ponen en una parrilla a una temperatura de 280 °C, por cinco minutos.
2. Se miden 40 ml de agua desionizada y se mezcla junto a los precursores en una parrilla con agitación magnética, hasta que la solución sea homogénea.
3. A la solución resultante se le hace un baño ultrasónico por dos horas
4. Después, se guardan los puntos de carbono y se realizan las caracterizaciones necesarias.

3.1.3.2 Espectros de fotoluminiscencia, emisión (PL)

Los espectros de emisión se midieron desde 300 a 600 nm, con una longitud de onda de excitación variando en el rango desde 250 a 370 nm para identificar los posibles picos de emisión y su variación en intensidad

3.1.3.3 Espectros de fotoluminiscencia, excitación (PLE)

Para obtener los espectros de excitación fotoluminiscencia, los puntos de carbono se midieron en un rango de 250 nm hasta un valor muy cerca del pico máximo de emisión obtenido previamente.

3.1.3.4 Absorbancia

Para calcular la absorbancia de los puntos, se usó un equipo de espectroscopía ultravioleta-visible, los espectros fueron medidos en un rango de 200 a 600 nm.

3.1.3.5 Selectividad de los puntos de carbono a contaminantes orgánicos

Para evaluar la selectividad de los puntos de carbono, se midió la absorbancia y la fotoluminiscencia de soluciones con los distintos puntos de carbono, con distintos contaminantes orgánicos, y agua. Los contaminantes evaluados fueron el 4-nitrofenol, 4-aminofenol, 2-aminofenol, fenol y catecol.

3.2 Desarrollo teórico

3.2.1 Infraestructura de cómputo de alto rendimiento

Para realizar los cálculos teóricos se usó la supercomputadora MIZTLI, del departamento de Supercómputo de la UNAM

3.2.2 Herramientas computacionales

Se realizaron varios estudios teóricos utilizando diferentes modelos, incluyendo Quantum ESPRESSO para realizar estudios de primeros principios de DFT, Gaussian para optimizar estructuras orgánicas, Avogadro para la visualización de la estructura híbrida, VESTA para la visualización de iso-superficies, y TURBOMOLE junto con el software TmoleX para la identificación de los puntos críticos.

3.2.3 Metodología teórica

3.2.3.1 Optimización de modelos moleculares y metodología teórica

La DFT es un método basado en la mecánica cuántica en la que se realizan cálculos de estructura electrónica en materiales.

Para formar los modelos de cada material, el procedimiento de preparación será el mismo para todos los sistemas. A continuación, se describen los pasos:

1. En primer lugar, se hicieron los modelos de los materiales base carbono y los contaminantes orgánicos con el software Avogadro, siguiendo los modelos que se encuentran en la literatura, y se optimizaron de manera geométrica, para encontrar un modelo con configuración energética más baja.

2. Los materiales se optimizaron usando un archivo de entrada para leerse en Quantum ESPRESSO.

3. Todos los cálculos se realizaron con el código computacional Quantum ESPRESSO. Las interacciones electrón-electrón se consideraron utilizando la aproximación de gradiente generalizada (GGA) en el nivel de Perdew-Burk-Ernzerhof (PBE). Además, se considera el método Tkatchenko-Scheffler para evaluar la interacción dispersiva del tipo van der Waals (vdW). Vale la pena señalar que el método PBE-vdW se ha utilizado ampliamente para estudiar materiales de carbono 2D. Se usará la norma que conserva los pseudopotenciales de Troullier-Martins en la forma completamente separable de Kleinman-Bylander. Los estados electrónicos considerados fueron: $1s^2$ para hidrógeno, $2s^2 2p^2$ para carbono y $2s^2 2p^4$ para oxígeno. En estos sistemas se realizaron cálculos de polarización de espín no relativista. El corte de energía empleado para la onda plana se fijó en 680 eV. Se usará el umbral de convergencia de energía a 10^{-5} eV, y los parámetros estructurales se optimizaron completamente, usando un criterio de convergencia de fuerza de 10^{-2} eV / Å. Las supercélulas se reproducirán periódicamente en el plano x-y, mientras que se aplicó una región de vacío de 20 Å a lo largo de la dirección z para evitar la interacción entre los sistemas vecinos. Las relajaciones geométricas en los sistemas se realizaron en supercélulas de $6 \times 6 \times 1$ con mallas de puntos k de la zona de Brillouin de $3 \times 3 \times 1$ y dentro del esquema de puntos k de Monkhorst-Pack. Las propiedades de la estructura electrónica

como la densidad de estados (DOS), las estructuras de bandas y la densidad parcial de estados (PDOS) se analizaron con mallas de puntos k de la zona de Brillouin de $15 \times 15 \times 1$.

4. El archivo de entrada descrito en el paso dos de este apartado se utilizará para todos los materiales base carbono (sólo cambiando el número de átomos, número de elementos y las coordenadas dependiendo de la composición del material que se estuviese modelando). En este paso se colocaron los contaminantes optimizados sobre los materiales base carbono usando el software Avogadro. Finalmente, se estudiaron los modelos distintos.

5. Se optimizaron los cuarenta y tres modelos resultantes del paso anterior, usando el mismo archivo de entrada descrito en el paso dos.

Después se realizaron caracterizaciones teóricas usando softwares para su cálculo, visualización y obtención de gráficas. Como se describió anteriormente, los cálculos a realizar serán la obtención de energía de adsorción, distribución de carga atómica, densidad de estados, estructura de bandas, y cálculos de la interacción entre la superficie de los CDs y los contaminantes.

3.2.3.2 Energía de adsorción

La energía de adsorción se calculó para conocer si los contaminantes se adsorbieron, o si no fueron capaces de adherirse a la superficie, y obtener su magnitud. Para calcular la energía de adsorción se usó la ecuación siguiente (Ec.6).

$$E_{ad} = E_T - (E_C + E_S) \text{ (Ec. 6)}$$

donde E_{ad} es la energía de adsorción (eV), E_T es la energía del sistema total (eV), E_c es la energía electrónica del contaminante en electrón volts y E_s la energía electrónica de la superficie (eV).

Para calcular la energía de adsorción, se realizaron tres “single points” para cada modelo. Esto quiere decir que se encontró la energía en su estado inicial para el contaminante, la superficie y la interacción del contaminante con la superficie. Se obtuvieron los single point usando el cálculo “scf” en Quantum ESPRESSO. En la línea “nstep =” dentro de &CONTROL se indicó el valor “1” para que de esta manera solo realice un paso del código como se muestra en la figura 7. Esto se realizó tres veces para cada modelo, corriendo las coordenadas y el número de átomos para cada caso. Se calculó usando las coordenadas de todo el sistema, después usando solo las coordenadas del contaminante y finalmente usando solo las coordenadas de la superficie.

```
&CONTROL
  calculation      = "scf",
  restart_mode     = 'from_scratch',
  pseudo_dir       = './pseudo',
  outdir           = './out82',
  prefix           = 'cuprite',
  wf_collect       = .TRUE.,
  nstep=1
```

Figura 7 Sintaxis de “& CONTROL” en archivo de entrada para calcular single point en Quantum ESPRESSO.

3.2.3.3 Distribución de cargas

Este cálculo se requiere para saber la distribución de las cargas, es decir para ver que parte del sistema se mantiene parcialmente negativo, o positivo. Para calcular la distribución de carga se utilizó la ecuación 3 (Ec.7).

$$\sigma = \sum q_s - \sum q_c \text{ (Ec. 7).}$$

Donde: σ es la distribución de carga en Coulombs (C), $\sum q_s$ es la sumatoria de las cargas de los átomos del contaminante interactuando con la superficie, y $\sum q_c$ es la sumatoria de las cargas de los átomos de la superficie y el contaminante de manera aislada.

3.2.3.4 Isosuperficie

Isosuperficie permite visualizar de manera gráfica cálculos computacionales, siendo por ello que se generaron isosuperficies de los modelos para observar la distribución de cargas. Primero se obtuvieron los archivos "CUBE" utilizando el archivo mostrado en la figura 8, en los archivos de salida, donde se realizaron los cálculos "scf" en Quantum ESPRESSO para cada modelo.

```

&inputPP
  prefix = 'gox8_2'
  outdir = '/TMP'
  filplot = 'gox8_2-bader'
  plot_num= 17

/

&plot
  nfile = 1
  iflag = 3
  output_format = 6
  fileout = 'gox8_2.cube'

/

```

Figura 8 Conjunto de datos de entrada para obtener archivos. CUBE en Quantum ESPRESSO.

Después se utilizaron los archivos “CUBE” de los contaminantes, superficies y sistemas completos obtenidos previamente usando Quantum ESPRESSO. Para observar la isosuperficie de cada modelo, se le restaron los archivos “. CUBE” del contaminante y las superficies a los archivos “. CUBE” del sistema completo usando el software VESTA.

3.2.3.5 Densidad de estados y densidad parcial de estados

Con la gráfica de la densidad de estados es posible conocer el ancho de la banda prohibida. Para calcular la densidad de estados (DOS) se usó un archivo de entrada para leerse en Quantum ESPRESSO, como se muestra en la figura 9. Para calcular la densidad parcial de estados (PDOS) se usó el archivo de entrada mostrado en la figura 10. Cabe destacar que para que este cálculo se efectuó de manera eficiente, fue necesario haber realizado un cálculo “scf” previamente.

```

&DOS
  outdir='./tmp',
  prefix='graphyne',
  Emin=-10, Emax=20, DeltaE=0.05,
  fildos='graphyne.dos',
/

```

Figura 9 Sintaxis de conjunto de datos de entrada para obtener DOS en Quantum ESPRESSO.

```

&PROJWFC
  outdir='./tmp'
  prefix= 'scfpris'
  Emin=-25.0, Emax=25.0, DeltaE=0.001
  ngauss=0, degauss=0.005
  filpdos = 'pris.pdos',
/

```

Figura 10 Sintaxis de conjunto de datos de entrada para obtener PDOS en Quantum ESPRESSO.

3.2.3.6 Estructura de bandas

Se obtuvieron gráficas que muestran de manera teórica, como están conformadas las bandas de cada modelo. Para calcularlas se requirieron tres cálculos en Quantum ESPRESSO. Primero se realizó un cálculo “scf”, después un cálculo “bands” el cual tiene una sintaxis parecida a la de “scf” con cambios en la parte de “&CONTROL” ya que se cambia scf por bands y se agregan tres líneas de comando para poder realizar el cálculo, y se escriben los parámetros de red en la parte de “K_POINTS”, como se muestra en la figura 11 a) y b).

<pre> &CONTROL a) calculation restart_mode pseudo_dir outdir prefix verbosity='high', tstress=.false., tprnfor=.false., / </pre>	<pre> = "bands", ='from_scratch', ='./pseudo', ='./outt', ='cuprite', </pre>	<pre> K_POINTS (tpiba_b) 5 0.00 0.00 0.00 30 !g 0.50 0.00 0.00 30 !x 0.50 0.50 0.00 30 !s 0.00 0.50 0.00 30 !y 0.00 0.00 0.00 30 !g </pre>
--	--	--

Figura 11 Sintaxis en archivo de entrada para cálculo de bandas en Quantum ESPRESSO, a) &CONTROL y b) K_POINTS.

Finalmente se usó el archivo mostrado en la figura 12, para obtener la estructura de las bandas.

```

&bands
outdir = './tmp'
prefix = 'graphyne'
filband = 'gy.pbe.bands'
/

```

Figura 12 Archivo de entrada para obtención de archivo de bandas en Quantum ESPRESSO.

3.2.3.7 Función de localización de electrones e indicador de traslape de densidad

Ambos cálculos permiten visualizar de manera teórica las posibles interacciones entre la superficie de los puntos de carbono y los contaminantes. En ambos casos se parte de una estructura optimizada y se le realiza un cálculo scf, después se usa un postproceso para obtener los archivos que se permitirán visualizar las interacciones de tipo físicas o químicas entre la superficie y el contaminante. Para la Función de localización de electrones

(ELF), se usó el archivo de entrada mostrado en la figura 13 mientras que para el Indicador de región traslape de densidad (DORI) se usó el archivo de entrada mostrado en la figura 14.

```
&INPUTPP
  prefix='NP4NF',
  outdir = './tmp',
  filplot = 'NP4NFelf.dat',
  plot_num = 8
/

&PLOT
  nfile= 1
  filepp(1)= 'NP4NFelf.ELF',
  iflag = 3
  output_format = 5
  e1(1)=1.0, e1(2)=0.0, e1(3)=0.0,
  e1(1)=0.0, e2(2)=1.0, e2(3)=0.0,
  e3(1)=0.0, e3(2)=0.0, e3(3)=1.0,
  x0(1)=0.0, x0(2)=0.0, x0(3)=0.0,
  fileout = 'NP4NFelf.xsf'
/
```

Figura 13 Archivo de entrada para obtención de cálculos ELF en Quantum ESPRESSO.

```
&INPUTPP
  prefix='NP4NF',
  outdir = './tmp',
  filplot = 'NP4NFdori.dat',
  plot_num = 123
/

&PLOT
  nfile= 1
  filepp(1)= 'NP4NFdori.dat',
  iflag = 3
  output_format = 5
  e1(1)=1.0, e1(2)=0.0, e1(3)=0.0,
  e1(1)=0.0, e2(2)=1.0, e2(3)=0.0,
  e3(1)=0.0, e3(2)=0.0, e3(3)=1.0,
  x0(1)=0.0, x0(2)=0.0, x0(3)=0.0,
  fileout = 'NP4NFdori.xsf'
/
```

Figura 14 Archivo de entrada para obtención de cálculos DORI en Quantum ESPRESSO.

3.2.3.8 Átomos en moléculas

El cálculo de átomos en moléculas se realizó para poder obtener los puntos críticos que permiten cuantificar la magnitud el tipo de interacción entre la superficie de los puntos de carbono y los contaminantes. Para obtener los archivos necesarios para poder calcular los puntos críticos, se usó el código de turbomole, el cual se basa en DFT para poder realizar los cálculos, se usaron coordenadas de los modelos optimizados, uso un funcional PBE, y se realizó un cálculo SCF. Una vez que se obtuvieron los archivos de salida, se usó el programa Tmolex, para ver los puntos críticos.

Capítulo 4. Resultados y discusión

4.1 Resultados experimentales

4.1.1 Absorbancia

En la figura 15 se muestran los espectros de absorbancia de concentraciones crecientes de 4-nitrofenol con los puntos de carbono sintetizados mediante el método hidrotermal usando 0.375 g de ácido cítrico como precursor de carbono y 0.25 g de distintos compuestos como precursores de heteroátomos, a) usando tiourea como precursor de azufre y nitrógeno, b) usando urea como precursor de nitrógeno y c) usando tiosulfato de sodio como precursor de azufre. Como se puede observar, en los tres casos aparece un pico a 340 nm conforme se incrementa la concentración de 4-nitrofenol, el cual es característico de este contaminante, sin embargo, para el caso de los puntos dopados con nitrógeno (figura 15 b)) se observa también un pico a 420 nm conforme se incrementa la concentración de 4-nitrofenol, el cual es característico de la molécula de 4-nitrofenolato.

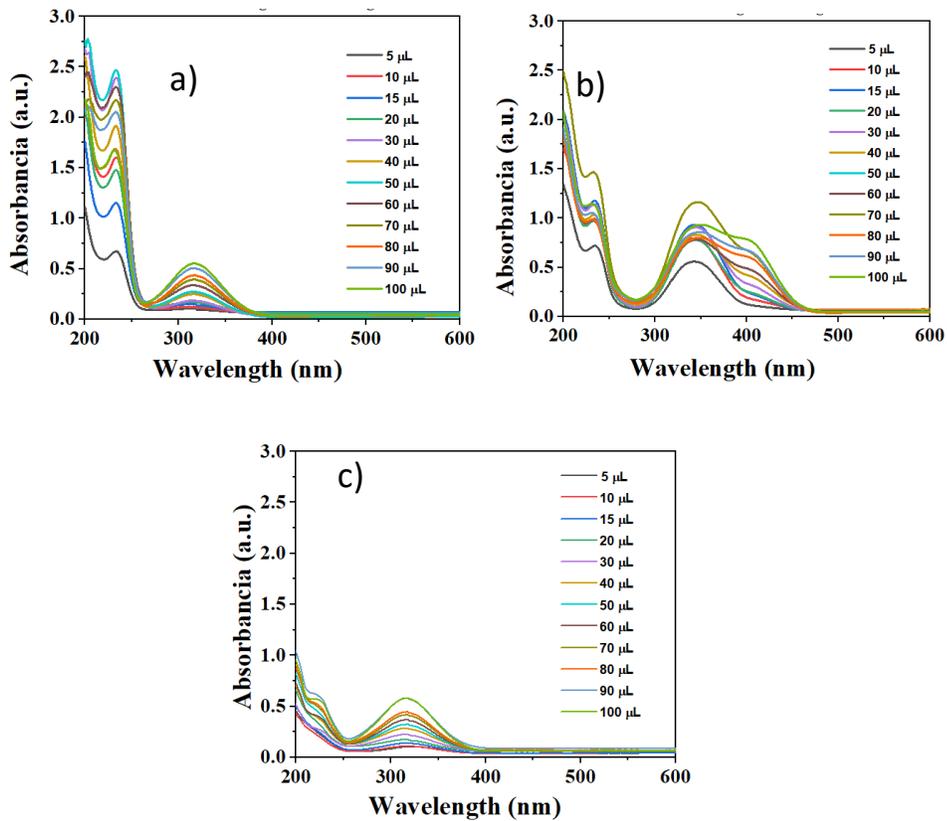


Figura 15 Espectros de absorbancia de concentraciones crecientes de 4-nitrofenol con puntos de carbono, a) dopados con azufre y nitrógeno, b) dopados con nitrógeno y c) dopados con azufre.

4.1.2 Espectros de fotoluminiscencia

En la figura 16 se muestran los espectros de fotoluminiscencia por emisión, de puntos de carbono sintetizados mediante el método hidrotérmal (HT) usando 0.375 g de ácido cítrico como precursor de carbono y distintos compuestos como precursores de heteroátomos, a), b) y c) usando 0.05, 0.15 y 0.25 g de tiourea como precursor de azufre y nitrógeno, respectivamente, d) usando 0.25 g de tiosulfato de sodio como precursor de azufre y e) usando 0.25 g de urea como precursor de nitrógeno. Además de muestran los espectros de fotoluminiscencia por emisión de puntos de carbono usando 0.250 g urea y 0.375 g ácido como precursores, sintetizados por f) método asistido por

microondas (MH) y g) pirolisis (Piro), esto debido a la formación de 4-nitrofenolato por los puntos dopados con nitrógeno mediante el método hidrotermal.

Se puede observar que en todos los casos se emite un color azul o cercano al azul (rango de 450-495nm) ya que las longitudes máximas de emisión van de 419nm (figura 16 a)) a 454nm (figura 16 e)). Para el caso de los puntos de carbono dopados con azufre y nitrógeno (figura 16 a), b) y c)), se observa que conforme se va aumentando la longitud de onda de excitación la longitud de onda de emisión se corre al azul, hasta llegar al pico de máxima intensidad, y después la longitud de onda se corre hacia el rojo; para el caso de los puntos de carbono dopados con azufre (figura 16 d)) no se aprecia corrimiento, lo mismo pasa para el caso de los puntos de carbono dopados con nitrógeno sintetizados por método hidrotermal, lo que indicaría que estos puntos de carbono son más homodispersos, o sea que estos puntos tienen tamaños similares, por otra parte los puntos de carbono dopados con nitrógeno sintetizados por pirolisis (figura 16 g)) y método asistido por microondas (figura 16 f)), mostraron mucha polidispersidad o sea que estos puntos tienen tamaños muy distintos, y se puede notar ya que en sus gráficas se observan longitudes de onda de emisión que se corren hacia el rojo y hacia el azul a medida que se aumenta la longitud de onda de excitación. Además, se observa que los puntos de carbono dopados con nitrógeno presentan la mayor intensidad.

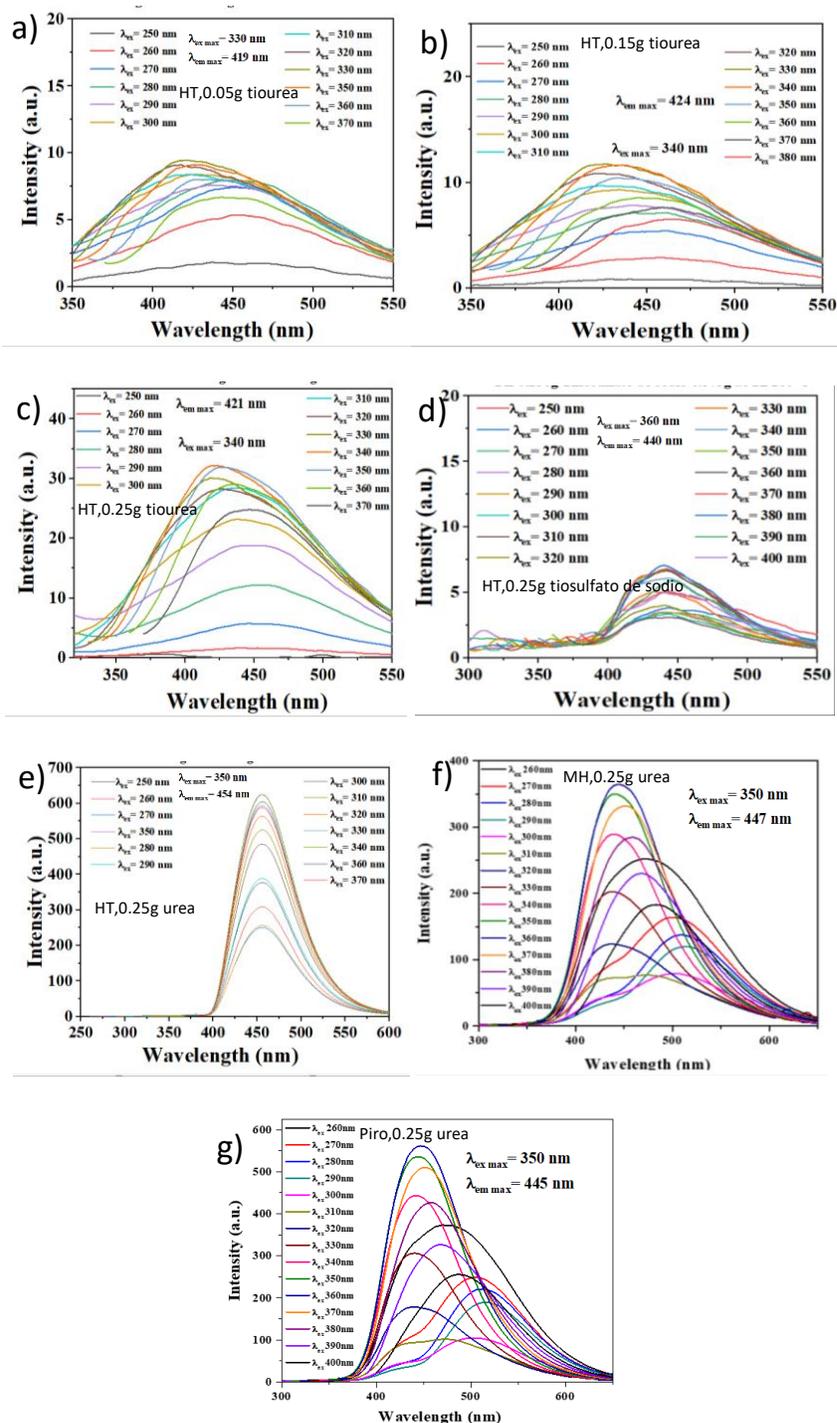


Figura 16 Espectros de fotoluminiscencia por emisión de puntos de carbono, a), b) y c) dopados con azufre y nitrógeno partiendo de 0.05, 0.15 y 0.25g de tiourea respectivamente, d) dopados con azufre, e) dopados con nitrógeno, f) dopado con nitrógeno sintetizado por método asistido por microondas y g) dopado con nitrógeno sintetizado por pirolisis.

En la figura 17 se muestran los espectros de fotoluminiscencia por excitación, de puntos de carbono sintetizados mediante el método hidrotermal usando 0.375 g de ácido cítrico como precursor de carbono y distintos compuestos como precursores de heteroátomos, a), b) y c) usando 0.05, 0.15 y 0.25 g de tiourea como precursor de azufre y nitrógeno, respectivamente, d) usando 0.25 g de tiosulfato de sodio como precursor de azufre y e) usando 0.25 g de urea como precursor de nitrógeno. Además, se muestran los espectros de fotoluminiscencia por emisión de puntos de carbono usando 0.250 g urea y 0.375 g ácido como precursores, sintetizados por f) método asistido por microondas y g) pirolisis, esto debido a la formación de 4-nitrofenolato por los puntos dopados con nitrógeno mediante el método hidrotermal.

Se puede observar que las longitudes máximas de excitación van de 330nm (figura17 a) y b)) a 360nm (figura17 d)). O sea que para todos los casos los puntos absorben en la región de ultravioleta y emiten en la región visible.

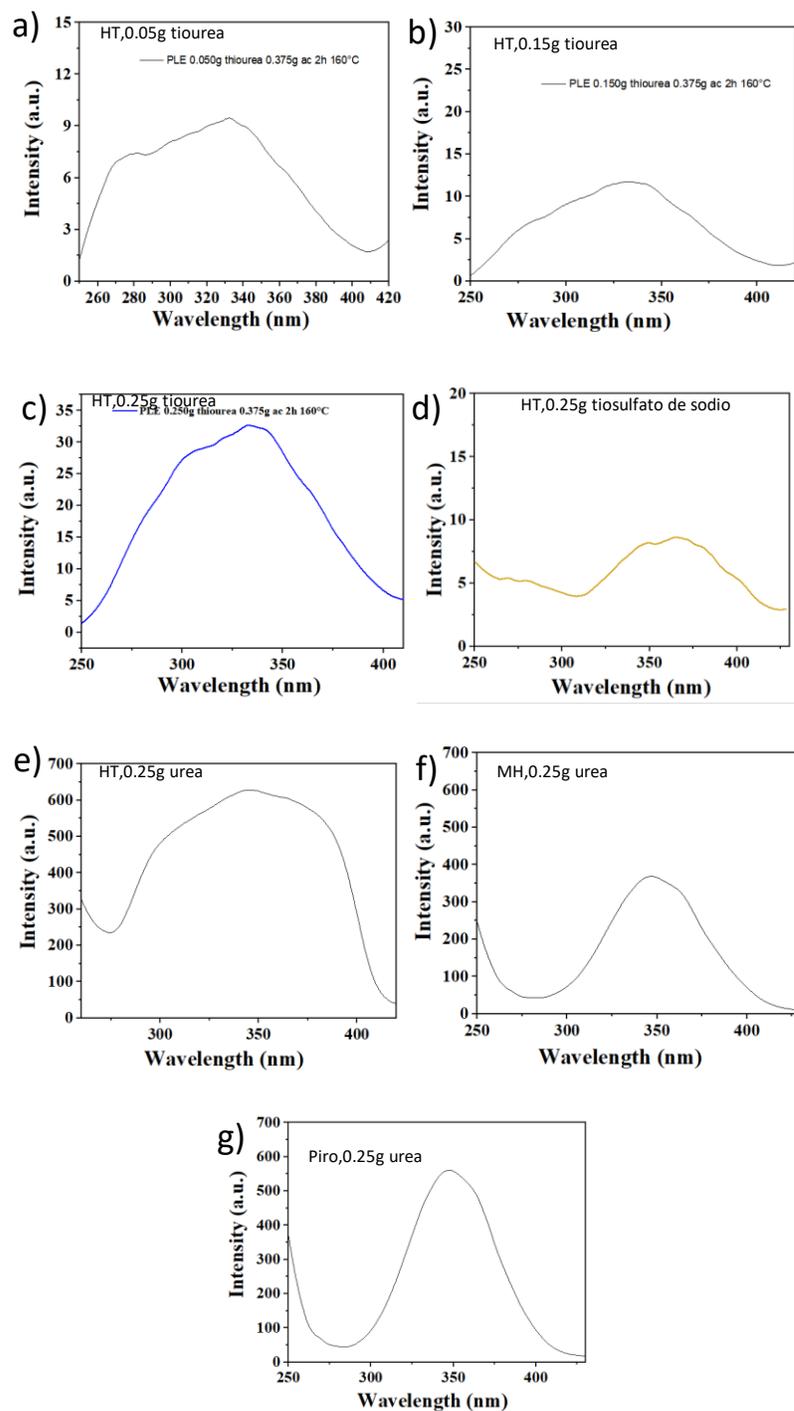


Figura 17 Espectros de fotoluminiscencia por excitación, de puntos de carbono, a), b) y c) dopados con azufre y nitrógeno partiendo de 0.05,0.15 y 0.25g de tiourea respectivamente, d) dopados con azufre, e) dopados con nitrógeno, f) dopado con nitrógeno sintetizado por método asistido por microondas y g) dopado con nitrógeno sintetizado por pirolisis.

4.1.3 Selectividad

En las figuras 18, 19 y 20 se muestran las gráficas de selectividad a compuestos fenólicos; por PL, absorbancia y gráfica de barras de selectividad, respectivamente, para los puntos de carbono sintetizados mediante el método hidrotermal usando 0.375 g de ácido cítrico como precursor de carbono y distintos compuestos como precursores de heteroátomos, a), b) y c) usando 0.05, 0.15 y 0.25 g de tiourea como precursor de azufre y nitrógeno, respectivamente, d) usando 0.25 g de tiosulfato de sodio como precursor de azufre y e) usando 0.25 g de urea como precursor de nitrógeno y los puntos de carbono usando 0.250 g urea y 0.375 g ácido como precursores, sintetizados por f) método asistido por microondas y g) pirolisis.

En todos los casos se observa una gran selectividad hacia el 4-nitrofenol ya que en la figura 18 se puede ver que los picos de máxima intensidad del 4-nitrofenol están por debajo de los picos de máxima intensidad de los demás compuestos, también se puede notar que solo en el caso de los puntos de carbono dopados con nitrógeno mediante síntesis hidrotermal (figura 18 e)), el pico de máxima intensidad se corre hacia el rojo, ya que en esos puntos de carbono, se convierte 4-nitrofenol a 4-nitrofenolato, lo cual gasta energía, por lo que la onda de emisión es más larga (menos energética).

En la figura 19 se muestra que en todos los casos la molécula de 4-nitrofenol presenta mucha absorbancia, lo que corrobora el hecho de que el 4-nitrofenol es la molécula que reduce más la intensidad de los puntos de carbono, y se puede notar que solo en el caso de los puntos de carbono dopados con nitrógeno mediante síntesis hidrotermal (figura 19 e)), se observa un pico a 420 nm, ya que en esos puntos de carbono, se convierte 4-nitrofenol a 4-nitrofenolato, como se había notado en la figura 18 e). La figura 20 ayuda a observar de mejor manera la selectividad de los puntos de carbono a compuestos fenólicos.

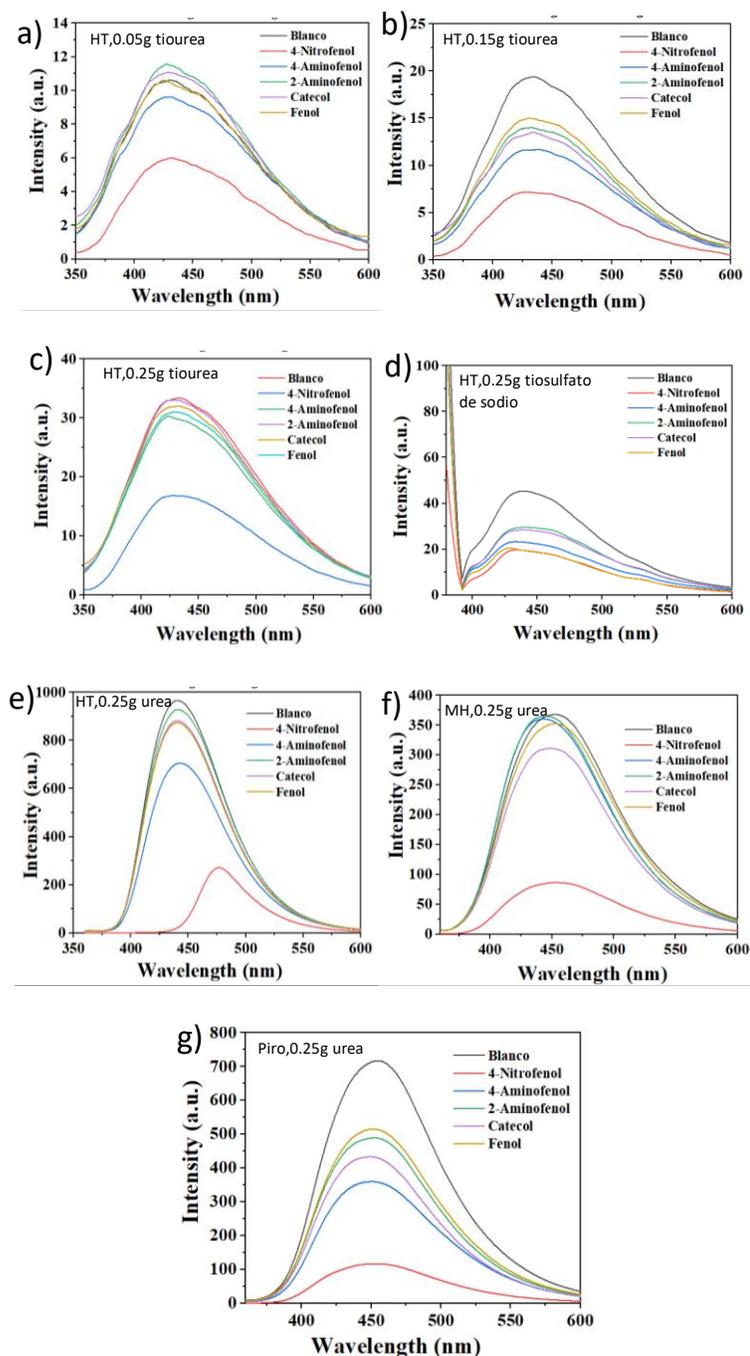


Figura 18 Gráficas de selectividad mediante PL, de puntos de carbono, a), b) y c) dopados con azufre y nitrógeno partiendo de 0.05,0.15 y 0.25g de tiourea respectivamente, d) dopados con azufre, e) dopados con nitrógeno, f) dopado con nitrógeno sintetizado por método asistido por microondas y g) dopado con nitrógeno sintetizado por pirolisis

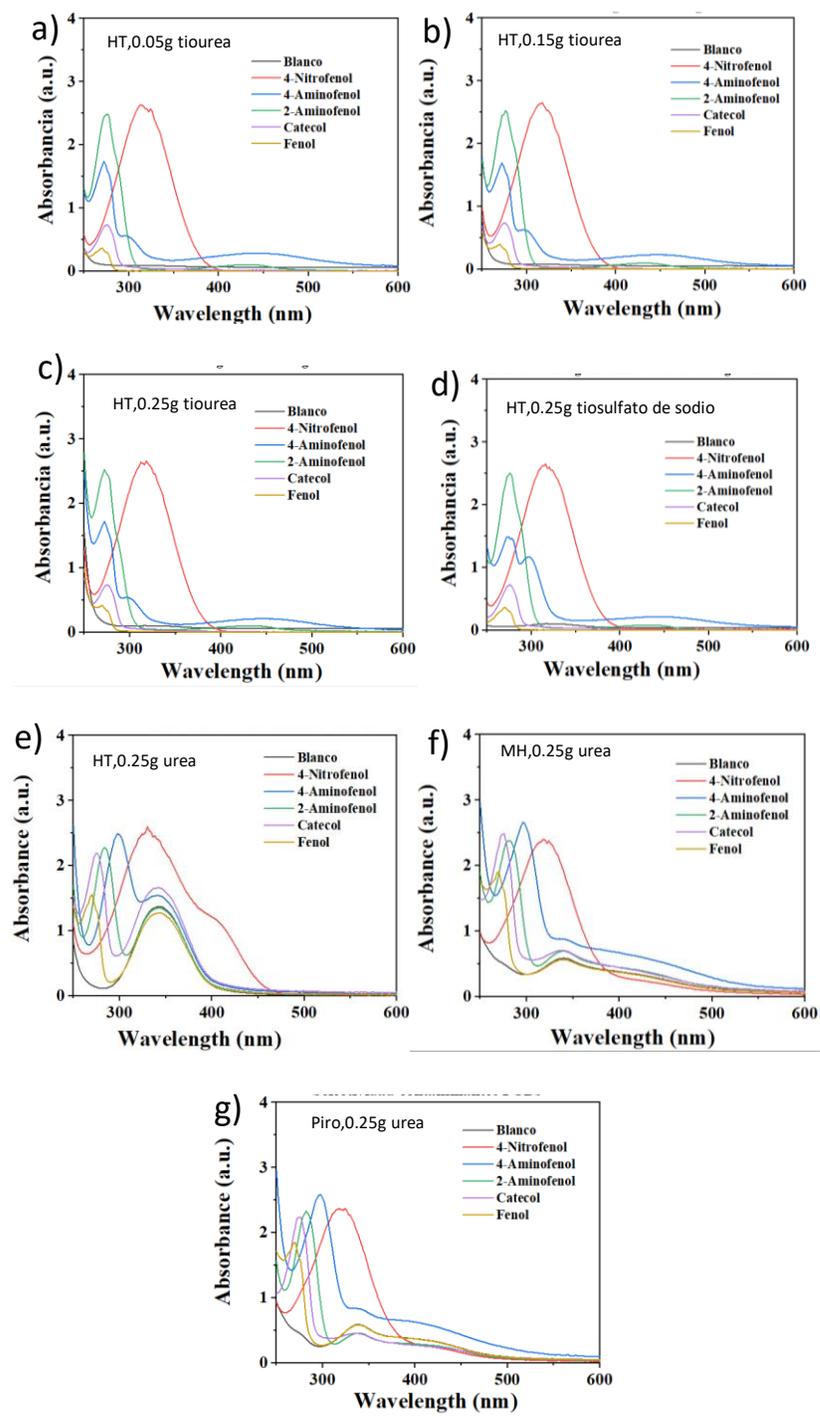


Figura 19 Gráficas de selectividad mediante absorbancia, de puntos de carbono, a), b) y c) dopados con azufre y nitrógeno partiendo de 0.05,0.15 y 0.25g de tiourea respectivamente, d) dopados con azufre, e) dopados con nitrógeno, f) dopado con nitrógeno sintetizado por método asistido por microondas y g) dopado con nitrógeno sintetizado por pirolisis.

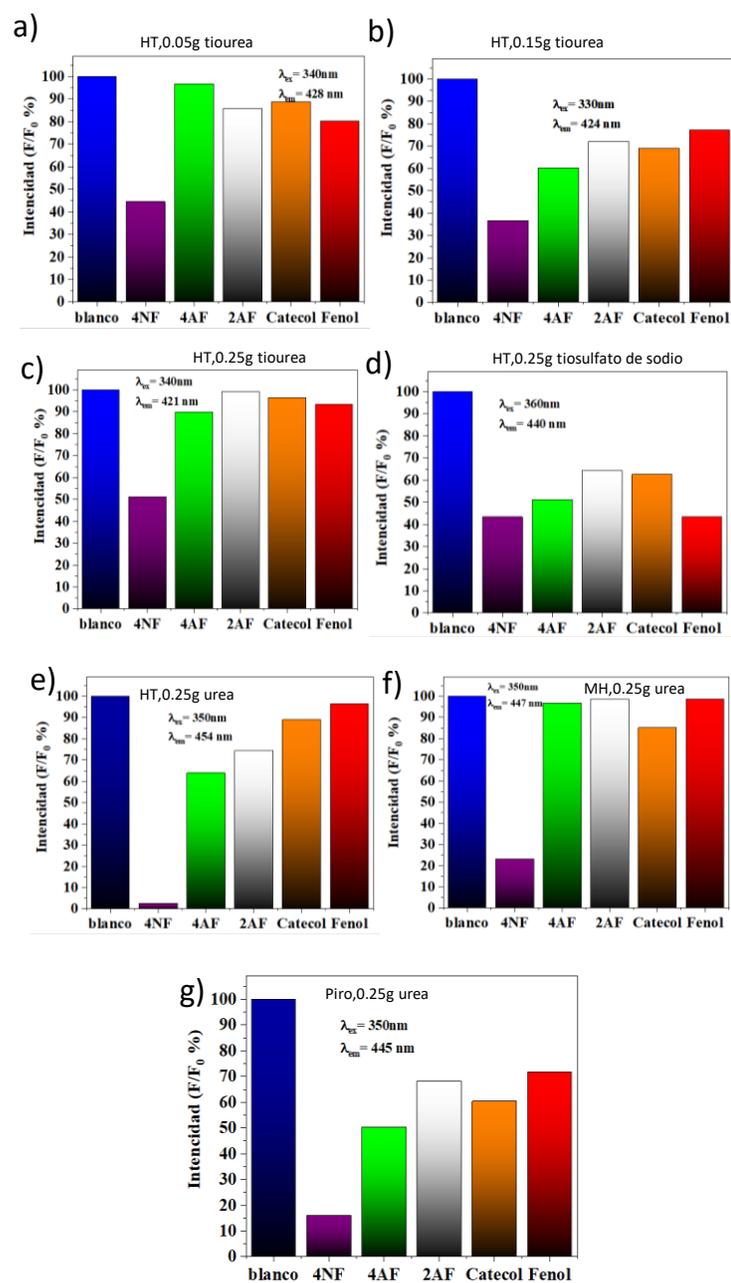


Figura 20 Gráficas de barras de selectividad de puntos de carbono, a), b) y c) dopados con azufre y nitrógeno partiendo de 0.05, 0.15 y 0.25g de tiourea respectivamente, d) dopados con azufre, e) dopados con nitrógeno, f) dopado con nitrógeno sintetizado por método asistido por microondas y g) dopado con nitrógeno sintetizado por pirolisis.

4.2 Resultados teóricos

4.2.1 Optimización

En la siguiente figura (figura 21) se muestran los sistemas optimizados de la interacción de 4-nitrofenol con superficies de carbono, en donde se observa que hay interacción entre la superficie y el 4NF, ya que presentan una diferencia de energía negativa, lo que indica que se requeriría energía para separar al 4NF, esto para la superficie prístina, dopada con nitrógeno, azufre, nitrógeno y azufre y nitrógeno y fósforo ya que para el caso, de la superficie dopada con fósforo, se muestra que el contaminante se adsorbe y libera NO_2 , para el caso de la superficie dopada con fósforo y azufre el oxígeno se enlaza con el fósforo. También se muestra en la figura 21 los sistemas optimizados de la interacción de 4-nitrofenolato con una superficie de carbono dopado con nitrógeno (GN-4NFion), esto debido a que de manera experimental se había notado que para los puntos de carbono dopados con nitrógeno se formaba 4-nitrofenolato, en este caso (figura 21 h) se observó que se adsorbe el 4-nitrofenolato a la superficie dopada.

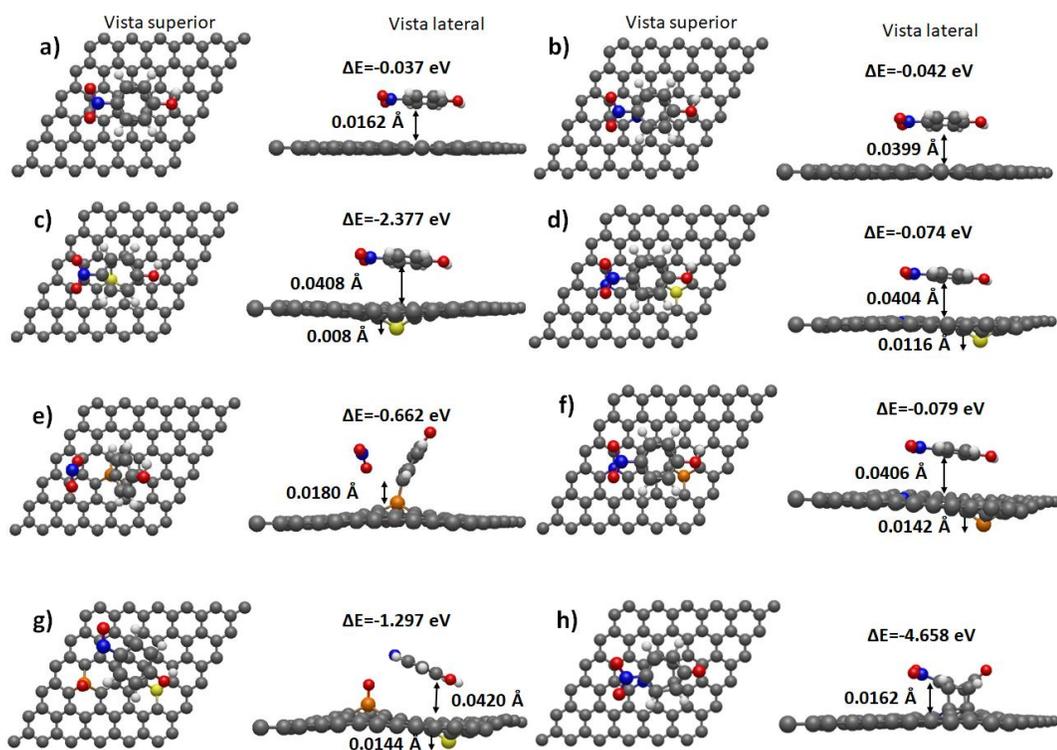


Figura 21 Optimización de sistemas de carbono interaccionando con 4NF, a) prístino, b) dopado con N, c) dopado con S, d) dopado con N-S, e) dopado con P, f) dopado con N-P, g) dopado con P-S y h) dopado con N interaccionando con 4nitrofenolato.

4.2.2 Isosuperficie de diferencia de carga electrónica

En la siguiente figura (figura 22) se muestran las isosuperficies de la distribución de carga de la interacción de 4-nitrofenol con superficies de carbono, en donde se observa que hay una concentración de electrones en el átomo de nitrógeno del 4-nitrofenol, así como en los electrones debajo del OH de 4-nitrofenol, ya que en la isosuperficie se observa una región el color amarillo (concentración de densidad electrónica) y en el corte transversal se observa una región roja (mayor concentración de densidad electrónica) en la molécula de 4-NF .

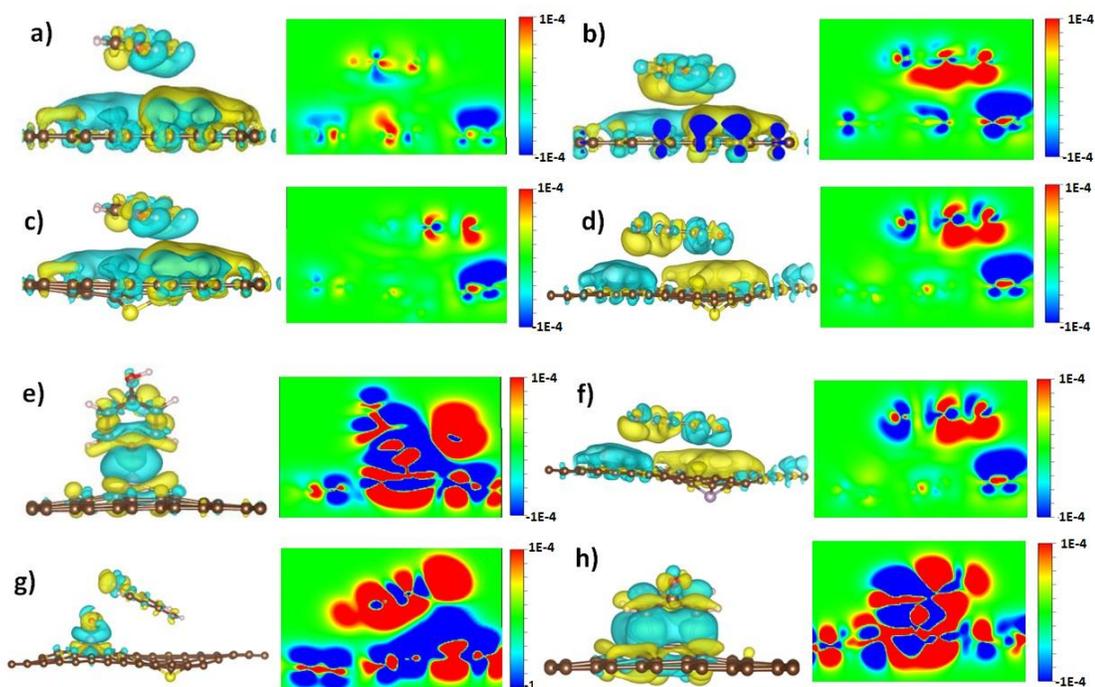


Figura 22 Isosuperficies de sistemas de carbono interactuando con 4NF, a) prístino, b) dopado con N, c) dopado con S, d) dopado con N-S, e) dopado con P, f) dopado con N-P, g) dopado con P-S y h) dopado con N interactuando con 4nitrofenolato.

4.2.3 Energía de adsorción

También se calculó la energía de adsorción para las superficies prístina (G), dopada con nitrógeno (GN), con azufre (GS), con fósforo (GP), con nitrógeno y azufre (GNS), nitrógeno y fósforo (GNP) y dopada con azufre y fósforo (PS), interactuando con moléculas de 4-nitrofenol (4-NF), 4-aminofenol (4AF), 2-aminofenol (2AF), fenol (F) y catecol (C). Además, se calculó la energía de adsorción de la interacción entre la superficie dopada con nitrógeno y la molécula de 4-nitrofenolato (4-NFion). Los datos se muestran en la tabla 2, y ahí se puede ver que los puntos dopados con nitrógeno son los que tienen la mayor energía de adsorción. También cabe mencionar que el sistema GN-4AFion tuvo una energía de adsorción de -4.659 eV la cual corresponde con una quimisorción.

Tabla 2 Energía de adsorción en eV.

Sistemas moleculares	4 nitro fenol	4 amino fenol	2 amino fenol	Fenol	Catecol
G	-0.037	-0.044	-0.041	-0.035	-0.039
GN	-0.042	-0.086	-0.078	-0.059	-0.066
GP	-0.662	-0.055	-0.053	-0.042	-0.049
GS	-2.377	-0.059	-0.052	-0.047	-0.047
GNP	-0.079	-0.031	-0.069	-0.042	-0.069
GNS	-0.074	-0.045	-0.068	-0.050	-0.059
GPS	-1.297	-0.064	-0.054	-0.044	-0.047

4.2.4 Estructura de bandas y densidad de estados parciales (PDOS)

En la figura 23 se muestran las estructuras de bandas y la densidad de estados de las superficies sin interactuar con alguna molécula, por su parte en la figura 24 se muestran las estructuras de bandas y la densidad de estados parciales de las superficies interactuando con el 4NF, además de incluir los cálculos de la interacción de la superficie dopada con nitrógeno interactuando con el 4-nitrofenolato (figura 23 h)). Para las líneas de los perfiles de PDOS se usó el siguiente código de líneas de colores: verde/2p-PDOS, gris/H-PDOS, rosa/C-PDOS, naranja/2S-PDOS, cian/N-PDOS, azul/O-PDOS, rojo/P-PDOS, violeta/S-PDOS, dorado/Superficie-PDOS y marrón/4NF-PDOS.

En las figuras se puede ver que los orbitales P son los que aportan los estados de valencia y de conducción, para todas las superficies. En la figura 23 se puede notar que el fósforo (figura 23 e)) no modifica en gran manera las propiedades de las estructuras de bandas y la PDOS, esto ya que, en comparación con la estructura prístina, no se aprecia un cambio notable. Por otra parte, el resto de las superficies dopadas si cambia las propiedades de

las bandas, así como la PDOS, el mayor cambio se nota en los estados de conducción, ya que se observa que las bandas de conducción se acercan a el nivel de Fermi, a su vez se nota un aumento en los estados de conducción, con esto se aprecia que el dopaje de la superficie de carbono vuelve al material más conductor.

En la figura 24 se puede notar la presencia del 4NF en los estados de conducción, el cual se aprecia que es debido a los átomos de oxígeno y nitrógeno, esto ya que los picos de 4NF (líneas marrones), están acompañados de picos azules (átomo de oxígeno) y color cian (átomo de nitrógeno). Cabe mencionar que la presencia de estos picos en los estados de conducción, no aparecen para lo de sistemas con los distintos contaminantes, como se muestra en los apéndices 5,6,7 y 8.

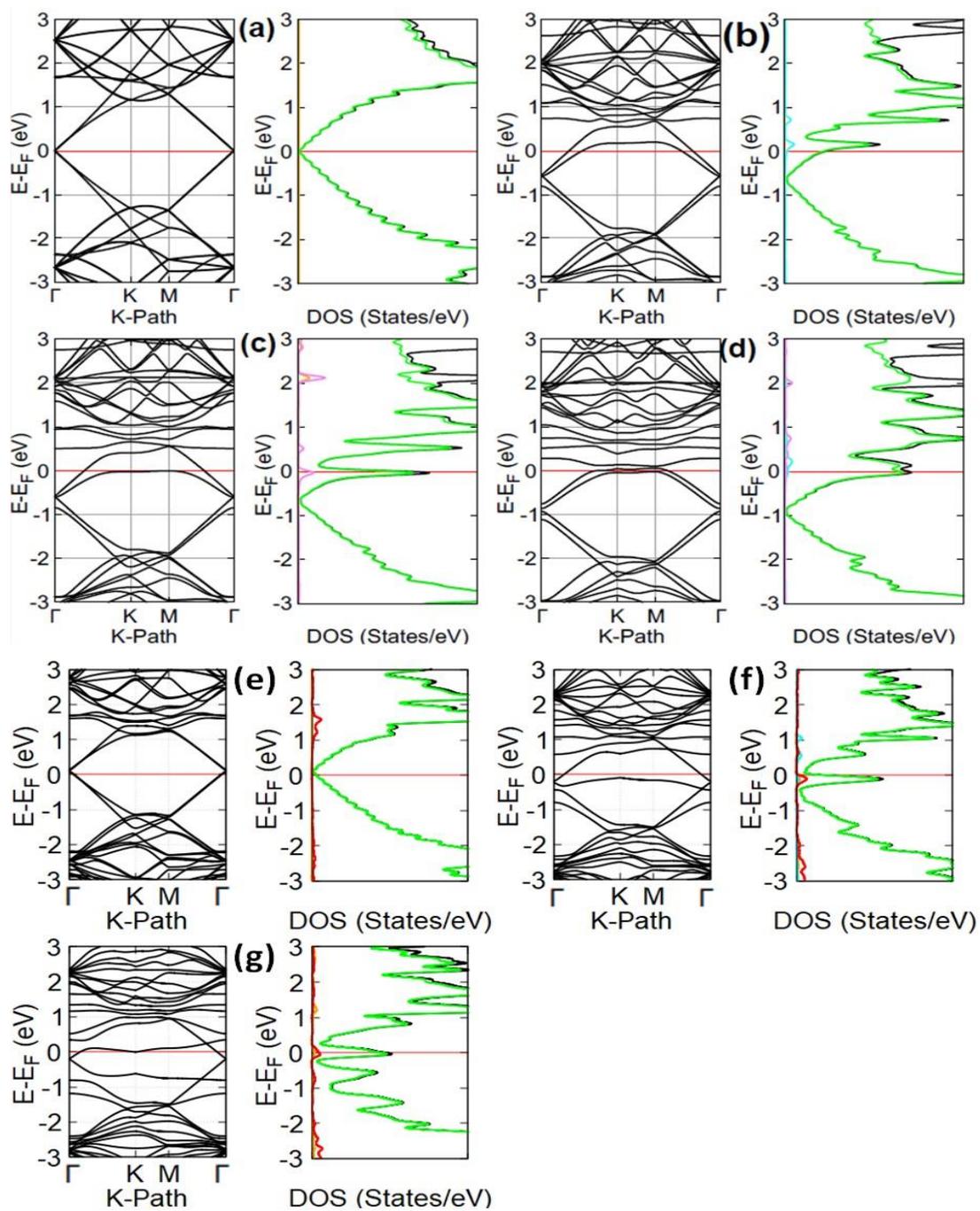


Figura 23 Estructura de bandas y espectro PDOS de superficies dopadas (a) grafeno prístino, (b) N, (c) S, (d) N-S, (e) P, (f) N-P y (g) P-S.

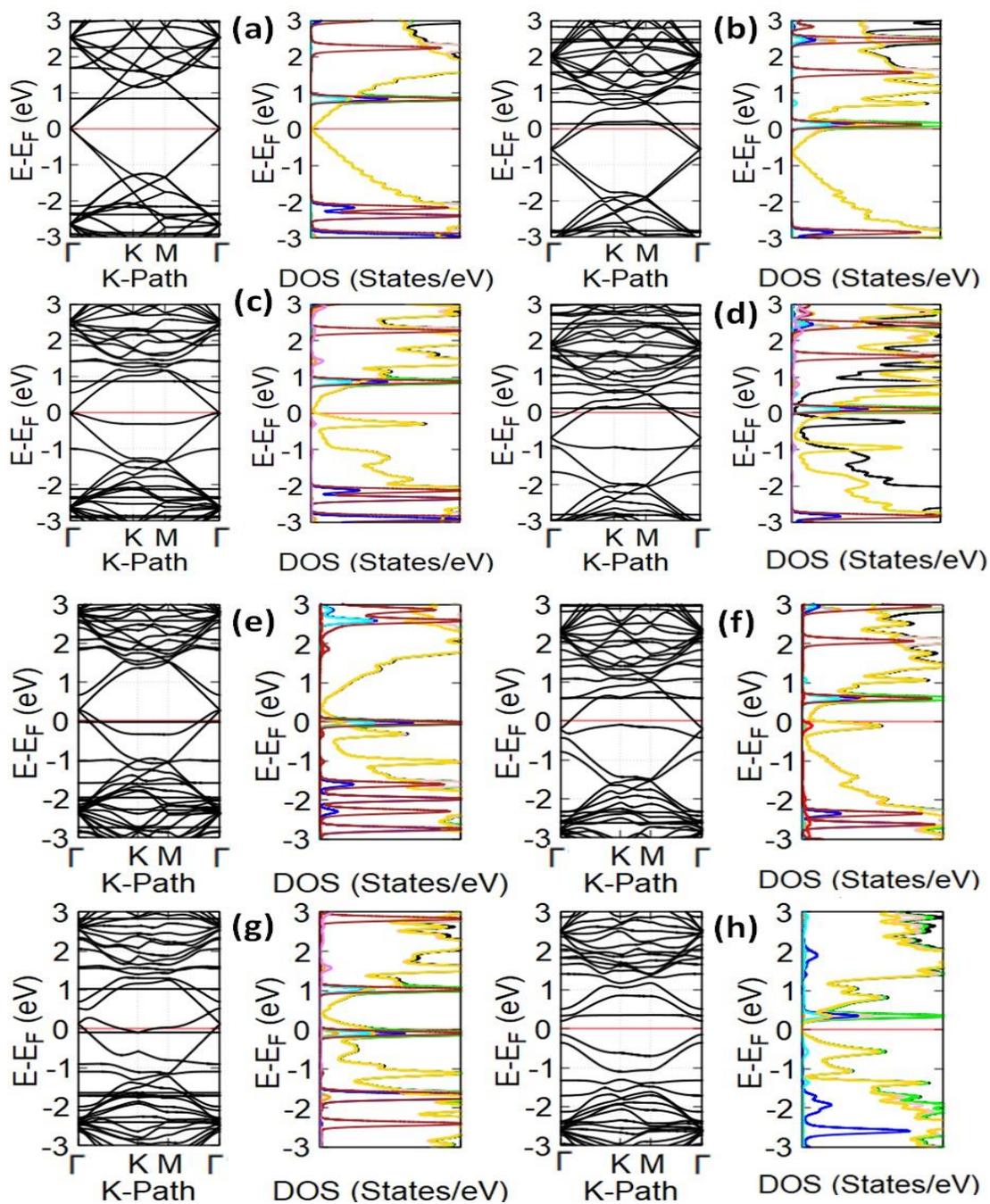


Figura 24 Estructura de bandas y espectro PDOS de superficies dopadas (a) grafeno prístino, (b) N, (c) S, (d) N-S, (e) P, (f) N-P, (g) P-S y (h) N interactando con 4nitrofenolato.

4.2.5 Átomos en moléculas

Se realizaron cálculos teóricos basados en la teoría de átomos en moléculas(AIM), de las superficies prístina (G), dopada con nitrógeno (GN), con azufre (GS), con fósforo (GP), con nitrógeno y azufre (GNS), nitrógeno y fósforo (GNP) y dopada con azufre y fósforo (PS), interaccionando con moléculas de 4-nitrofenol (4-NF), 4-aminofenol (4AF), 2-aminofenol (2AF), fenol (F) y catecol (C), además se realizó este cálculo para la interacción entre la superficie dopada con nitrógeno y la molécula de 4-nitrofenolato (4-NFion), para indicar la formación de enlaces o interacciones intermoleculares, los valores obtenidos se muestran en la tabla 3. Cabe resaltar que para encontrar el tipo de interacción se usó el siguiente criterio, ∇^2 y $\rho < 0$ covalente, ∇^2 y $\rho > 0$ electrostático y $\nabla^2 > 0$ y $\rho < 0$ puente de hidrógeno

Tabla 3 Tipo de enlace se sistemas de interacción entre contaminantes y superficies de carbono.

Sistema	laplaciano ∇^2	Densidad ρ	Tipo de enlace
4NF			
G	0.004655175	0.00101676	electrostático
GN			
GP	0.06470829	0.1642894	electrostático
GS			
4AF			
G			
GN			
GP			
GS			
2AF			
G	0.00453842	9.46E-04	electrostático
GN	0.00498552	0.00106726	electrostático
GP			
GS	0.003202291	6.32E-04	electrostático
Fenol			
G	0.003589434	7.06E-04	electrostático
GN	0.003718597	7.82E-04	electrostático
GP			
GS			
Catecol			
G	0.004337312	9.61E-04	electrostático
GN	0.004442589	9.61E-04	electrostático
GP			

GS	0.003910336	8.17E-04	electrostático
4NF			
GNP	0.004341627	9.15E-04	electrostático
GNS	0.004550871	9.63E-04	electrostático
GPS	1.5558288	0.21020637	electrostático
4AF			
GNP	0.003658231	7.25E-04	electrostático
GNS	0.004112419	8.30E-04	electrostático
GPS	0.004431349	9.56E-04	electrostático
2AF			
GNP	0.004028118	8.55E-04	electrostático
GNS	0.004426708	9.30E-04	electrostático
GPS	0.003993198	7.88E-04	electrostático
Fenol			
GNP	0.004005203	8.22E-04	electrostático
GNS	0.00368796	7.29E-04	electrostático
GPS	0.003761069	7.22E-04	electrostático
Catecol			
GNP	0.003761892	8.10E-04	electrostático
GNS	0.003872543	8.02E-04	electrostático
GPS	0.003817672	7.45E-04	electrostático
4NF ion			
GN	-0.37841961	0.20328644	parcialmente covalente

4.2.6 Cálculo sobre tipo de enlace

Adicional a los cálculos de átomos en moléculas, se realizaron cálculos de función de localización de electrones (ELF por sus siglas en inglés), y se hicieron cálculos de indicador de región de traslape de densidad (DORI por sus siglas en inglés). En la figura 25 se muestran gráficas para analizar la interacción entre el 4-NF y de las superficies prístina (figura 25 a)), dopada con nitrógeno (figura 25 b)), con azufre (figura 25 c)), con fósforo (figura 25 d)). La información se muestra por fila, empezando por la información de la interacción (laplaciano, densidad electrónica, tipo de enlace y energía de adsorción), seguido por la representación gráfica del sistema en la vista que se realizaron los cortes transversales, después se muestran los planos del corte transversal de isosuperficie, ELF y DORI, respectivamente. A través de isosuperficie y ELF no se puede apreciar algún tipo de enlace, con la excepción del sistema GP, en donde se aprecia un enlace, es con DORI, debido a que

este cálculo permite mostrar interacciones débiles. Con DORI se puede apreciar un tipo de enlace no covalente, ya que aparece una región en color cian entre el contaminante y la superficie de carbono.

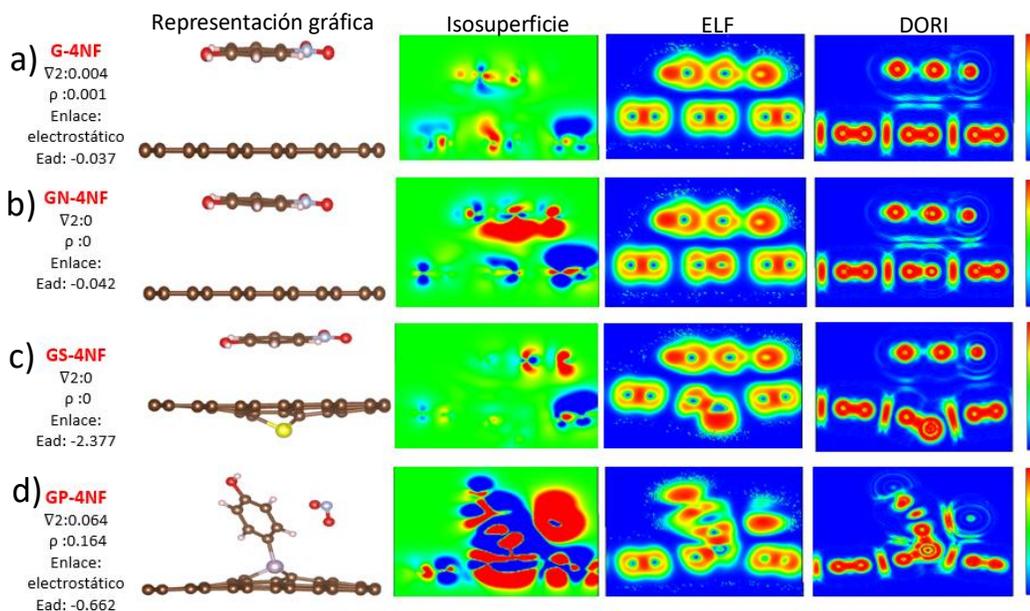


Figura 25 Gráficas de interacción entre 4-NF y superficies de carbono, a) prístino, b) dopado con nitrógeno, c) dopado con azufre y d) dopado con fósforo.

En la figura 26 se muestran gráficas para analizar la interacción entre el 4-nitrofenolato y el dopante de nitrógeno (figura 26 a), así como la interacción entre el 4NF y las superficies, dopada con nitrógeno y fósforo (figura 26 b)), dopada con nitrógeno y azufre (figura 26 c)) y dopada con azufre y fósforo (figura 26 d)). Para el caso del 4-nitrofenolato, hay una interacción más fuerte (covalente). Esta metodología se hizo para el resto de los contaminantes (2-AF, 4-AF, Fenol y catecol), y como se muestran en los apéndices 1,2,3 y 4, no hay interacciones fuertes entre las superficies y los contaminantes.

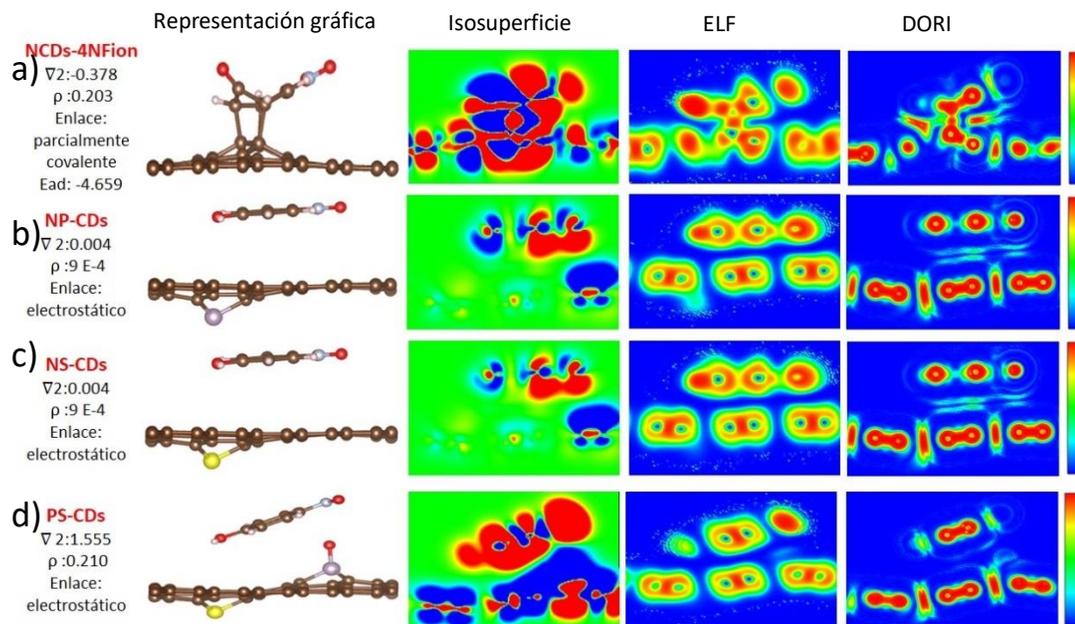


Figura 26 Gráficas de intención entre 4-NF y superficies de carbono, a) nitrógeno interaccionando con 4nitrofenolato, b) dopado con N-P, c) dopado con N-S y d) dopado con P-S.

Capítulo 5. Conclusiones

Se obtuvo correlación entre los resultados teóricos y los resultados experimentales, ya que se pudo observar la misma tendencia entre la selectividad del 4NF medida experimentalmente mediante absorbancia y fotoluminiscencia, y los resultados teóricos que se midieron mediante, energía de adsorción y cálculos sobre el tipo de enlace (AIM, DORI y ELF). Con lo que se puede validar los sistemas moleculares propuestos.

Los modelos teóricos muestran que la agregación de dopantes aumenta la adsorción del contaminante orgánico, esto debido a que, en todos los sistemas dopados, la energía de adsorción fue mayor en comparación a el sistema prístino.

Se encontró a través de los cálculos teóricos, mediante estructura de bandas y PDOS que la selectividad al 4NF se debe a la parte nitro (NO₂) de la molécula de 4NF, esto debido a la presencia picos de 4NF (líneas marrones) en los estados de conducción, los cuales están acompañados de picos azules (átomo de oxígeno) y color cian (átomo de nitrógeno), en donde cabe mencionar que la presencia de estos picos no aparece para los sistemas con los distintos contaminantes.

Referencias

- Andrews, D. L. (2017). Electromagnetic Radiation. In J. C. Lindon, G. E. Tranter, & D. W. Koppenaal (Eds.), *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry* (pp. 427–431). Elsevier.
- Aylas Orejón, Edwin Javier, Picasso Escobar, Gino, & Sun Kou, María del Rosario. (2016). Modificación ácida del carbón activado y la influencia del grupo sustituyente en la adsorción de compuestos fenólicos. *Revista de la Sociedad Química del Perú*, 82(3), 339-351.
- Aylas Orejón, E. J. (2018). Estudio de la adsorción de fenol, 4-nitrofenol y 4-clorofenol utilizando carbón activado modificado con cobre. Pontificia Universidad Católica del Perú. Pontificia Universidad Católica del Perú.
- Álvarez, M. B. (2008). *Metodología de la Investigación Científica*. Huaraz: Universidad Nacional Santiago Antúnez de Mayolo.
- Aleman, F. S., Blanco, J. L., & Torregrosa, J. M. (2013). La introducción del concepto de fotón en bachillerato. *Brasileira de Ensino de Física*, 2-14.
- Anota, E. C. (2009). Análisis DFT de las propiedades electrónicas de las hojas de grafeno y de nitruro de boro dopadas. *Superficies y vacío*, 19-23.
- Becke, A. D., & Edgecombe, K. E. (1990). A simple measure of electron localization in atomic and molecular systems. *The Journal of Chemical Physics*, 92(9), 5397–5403.
- Bogireddy, N. K. R., Cruz Silva, R., Valenzuela, M. A., & Agarwal, V. (2020). 4-nitrophenol optical sensing with N doped oxidized carbon dots. *Journal of Hazardous Materials*, 386(121643), 121643.
- Bogireddy, N. K. R., El Hachimi, A. G., Mejia, Y. R., Kesarla, M. K., Varma, R. S., Becerra, R. H., & Agarwal, V. (2022). Pyridinic N anchored Ag and Au hybrids for detoxification of organic pollutants. *Npj Clean Water*, 5(1), 1–13.
- Bogireddy, Naveen Kumar Reddy, Sotelo Rios, S. E., & Agarwal, V. (2021). Simple one step synthesis of dual-emissive heteroatom doped carbon dots for acetone sensing in commercial products and Cr (VI) reduction. *Chemical Engineering Journal* (Lausanne, Switzerland: 1996), 414(128830), 128830.

Bogireddy, N. K. R., & Agarwal, V. (2019). Persea americana seed extract mediated gold nanoparticles for mercury(ii)/iron(iii) sensing, 4-nitrophenol reduction, and organic dye degradation. RSC Advances, 9(68), 39834–39842.

Bondarenko, N. (2009). El concepto de teoría: de las teorías intradisciplinarias a las transdisciplinarias. Revista de Teoría y Didáctica de las Ciencias, 461-477.

Bian S, Shen C, Hua H, Zhou L, Zhu H, Xi F, Liu J and Dong X 2016 One-pot synthesis of sulfur-doped graphene quantum dots as a novel fluorescent probe for highly selective and sensitive detection of lead(ii) RSC Advances 6 69977-83

Brochure. (2022). Introduction to Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Thermo Fisher Scientific Inc.

Carvajal Bernal, A. M., Gomez Granados, F. A., Giraldo Gutiérrez, L., & Moreno Piraján, J. C. (2018). Estudio de la adsorción de 4-nitrofenol desde solución acuosa sobre un carbón activado con heteroátomos nitrogenados en la superficie. Aplicación del modelo de Sips. Revista Colombiana de Química, 47(1), 27-33.

Carrillo-Pacheco Y. M. & Herrera-Gutiérrez J. S. (2019). Remoción de azul de metileno de cuerpos de agua utilizando nanopartículas magnéticas Fe₃O₄ y carbón activado. Trabajo de Grado. Universidad Católica de Colombia. Facultad de Ingeniería. Programa de Ingeniería Civil. Bogotá, Colombia

Carl Rod, N. (26 de 12 de 2020). Fermi.html. Obtenido de hyperphysics.phy-astr.gsu.edu: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/Solids/Fermi.html>

Castellar, G., Angulo, E., Zambrano, A., & Charris, D. (2013). Equilibrio de adsorción del colorante azul de metileno sobre carbón activado. Revista U.D.C.A Actualidad & Divulgación Científica, 16(1), 263–271.

C. C. Yeh, D. H. Chen, Ni/reduced graphene oxide nanocomposite as a magnetically recoverable catalyst with near infrared photothermally enhanced activity. Appl. Catal. B: Environ. 2014, 150–151 298-304.

Celaya, C. A., Muñoz, J., & Sansores, L. E. (2019). Theoretical study of graphyne- γ doped with N atoms: The quest for novel catalytic materials. Fuel (London, England), 235, 384–395.

Chaparro, C. V., Cabanzo, R., & Mejía Ospino, E. (2014). ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE AZUL DE METILENO SOBRE ÓXIDO DE GRAFENO. *Revista Colombiana De Materiales*, (5), 131–139.

Correa, J. D., Pacheco, M., & Orellana, P. (2014). 267 Fisisorción de Fullerenos en Grafeno y Nanocintas de Carbono: Una aproximación teórica. *nanomaterial.cl*, 1.

Cubas, J. M., Pimentel, R. G., & Merlín, I. E. (2018). La espectroscopia UV-Vis en la evaluación de la viabilidad de células de cáncer de mama. *Latin-American Journal of Physics Education*, 2307-2314.

Cuevas, G. (2005). *Química computacional. ciencia*, 33-42.

Cui, L., Ren, X., Sun, M., Liu, H., & Xia, L. (2021). Carbon dots: Synthesis, properties and applications. *Nanomaterials (Basel, Switzerland)*, 11(12), 3419.

D. A. Skoog; D. M. West, *Principles of instrumental analysis*. Philadelphia: Saunders College, 1980, 158: 760-766.

De Medeiros, T. V., Manioudakis, J., Noun, F., Macairan, J.-R., Victoria, F., & Naccache, R. (2019). Microwave-assisted synthesis of carbon dots and their applications. *Journal of Materials Chemistry. C, Materials for Optical and Electronic Devices*, 7(24), 7175–7195.

de Silva, P., & Corminboeuf, C. (2014). Simultaneous visualization of covalent and noncovalent interactions using regions of density overlap. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 10(9), 3745–3756.

E., J. J., Slotine, & Weiping, L. (1991). *Applied Nonlinear Control*. En J. J. E., Slotine, & L. Weiping, *Applied Nonlinear Control* (pág. 461). Prentice-Hall.

Farfán Ardila, P. (2015). Determinación teórica de la banda prohibida Band gap del Bi(OH) CrO₄ en su estructura mínima, celda unitaria y sistema periódico[Tesis de licenciatura, Universidad de Ciencias Aplicadas y Ambientales]. Repositorio Institucional – Universidad de Ciencias Aplicadas y Ambientales

Fan, J.; Kang, L.; Cheng, X.; Liu, D.; Zhang, S. Biomass-Derived Carbon Dots and Their Sensing Applications. *Nanomaterials* 2022, 12, 4473.

Fiolhais, F. N. (2003). A Primer In Density Funcional Theory. Springer.

Hitachi High-Tech. (abril, 2009). Let's Familiarize Ourselves with the SEM: Tokyo, Hitachi High-Technologies Corporation

Halla, J. O. (20 de diciembre de 2020). La Química Computacional es la moda del químico versátil de hoy. Obtenido de ucto: <https://www.ucto.mx/eugreka/contribuciones/147-la-quimica-computacional-es-la-moda-del-quimico-versatil-de-hoy>

H. H. Jaffe; A. L. Miller, The fates of electronic excitation energy. J. Chem. Educ, 1966, 43, 9: 469

Kashani H M, Madrakian T and Afkhami A 2017 Highly fluorescent nitrogen-doped graphene quantum dots as a green, economical and facile sensor for the determination of sunitinib in real samples New Journal of Chemistry 41 6875-82

Kong, X., Zhu, H., Chen, C., Huang, G., & Chen, Q. (2017). Insights into the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol on catalysts. Chemical Physics Letters, 684, 148–152.

Luque Ceballos, J. (2019). Cálculo de propiedades ópticas de nanomateriales fotocatalíticos mediante TDDFT. Tesis doctoral. Universidad de Sonora. México.

Martinez, V. G. (2013). Estudio de la estabilidad del óxido de grafeno con el tiempo. Instituto nacional del carbón, 1-72.

Medrano, M. (2012). Grafeno: el alótropo más prometedor del carbono. Acta Universitaria, vol. 22, núm. 3, 20-23.

Mejía Ávila, J., Rangel Ayala, M., Kumar, Y., Pérez-Tijerina, E., Robles, M. A. R., & Agarwal, V. (2022). Avocado seeds derived carbon dots for highly sensitive Cu (II)/Cr (VI) detection and copper (II) removal via flocculation. Chemical Engineering Journal (Lausanne, Switzerland: 1996), 446(137171), 137171.

Mola, E. E., Ranea, V. A., Irurzun, I. M., Coria, I. D., & Hernández Guance, S. N. (9 de 9 de 2011). Quimisorción de dióxido de azufre sobre óxido de cromo.

Narayanan, R. K., & Devaki, S. J. (2015). Brawny silver-hydrogel based nanocatalyst for reduction of nitrophenols: Studies on kinetics and mechanism. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 54(4), 1197–1203.

Nieto, J. A., Rasero, D. A., & López, C. O. (2012). Adsorción e incorporación de Cu en la superficie GaN(0001). *Revista mexicana de física*, 451-458.

N. Kumar Reddy Bogireddy, J. Lara, L. Rodriguez Fragoso, V. Agarwal, One-Step Hydrothermal Preparation of Highly Stable N doped Oxidized Carbon Dots for Toxic Organic Pollutants Sensing and Bioimaging, *Chemical Engineering Journal* (2020).

Pandey, P. K., Preeti, Rawat, K., Prasad, T., & Bohidar, H. B. (2020). Multifunctional, fluorescent DNA-derived carbon dots for biomedical applications: bioimaging, luminescent DNA hydrogels, and dopamine detection. *Journal of Materials Chemistry. B, Materials for Biology and Medicine*, 8(6), 1277–1289.

Qu, S., Wang, X., Lu, Q., Liu, X., & Wang, L. (2012). A biocompatible fluorescent ink based on water-soluble luminescent carbon nanodots. *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, 51(49), 12215–12218.

Qu, Y., Yu, L., Zhu, B., Chai, F., & Su, Z. (2020). Green synthesis of carbon dots by celery leaves for use as fluorescent paper sensors for the detection of nitrophenols. *New Journal of Chemistry*, 44(4), 1500–1507.

QUANTUMESPRESSO. (7 de Abril de 2018). Manifiesto. Obtenido de [quantumespresso.org: https://www.quantum-espresso.org/project/manifiesto](https://www.quantum-espresso.org/project/manifiesto)

Ramírez-Salazar, Y. L. y Valero-Melo, L. N. (2021). Combinación de ozono y nanopartículas magnéticas verdes para la degradación de azul de metileno en agua residual sintética textil. Trabajo de Grado. Universidad Católica de Colombia. Facultad de Ingeniería. Programa de Ingeniería Civil. Bogotá, Colombia

REMOCIÓN DE CONTAMINANTES. Universidad de Caldas, 71-88.

Tonelli, L. G. (11 de marzo de 2015). Uma proposta para a introdução dos plasmas no estudo dos estados físicos da matéria no ensino médio.

Reyes Piña, O. L., & Bringas Linares, J. A. (2006). La Modelación Teórica como método. VARONA, 8-15.

Richard M. Martín. Electronic Structure, Basic Theory and Practical Methods. 1th ed Cambridge University Press, 2004.

Ruisoto, P., & Juanes, J. A. (2012). Aportación de la reconstrucción y visualización tridimensional de estructuras. *aidu.asociacion*, 1-13.

Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, Third Edition by J. Goldstein, D.E. Newbury, D.C. Joy, C. E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. C. Sawyer, and J.R. Michael. Plenum Press. 2003.

(S/f-b). Gob.mx. Recuperado el 23 de febrero de 2023, de <http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/127ssa14.html>

Serrà, Albert, Raül Artal, Maria Pozo, Jaume Garcia-Amorós, and Elvira Gómez. 2020. "Simple Environmentally-Friendly Reduction of 4-Nitrophenol" *Catalysts* 10, no. 4: 458.

Supong, A., Bhomick, P. C., Sinha, U. B., & Sinha, D. (2019). A combined experimental and theoretical investigation of the adsorption of 4-Nitrophenol on activated biocarbon using DFT method. *The Korean Journal of Chemical Engineering*, 36(12), 2023–2034.

Svetlana P. Jovanović, Zois Syrgiannis, Milica D. Budimir, Dusan D. Milivojević, Dragana J. Jovanovic, Vladimir B. Pavlović, Jelena M. Papan, Malte Bartenwerfer, Marija M. Mojsin, Milena J. Stevanović, Biljana M. Todorović Marković, Graphene quantum dots as singlet oxygen producer or radical quencher - The matter of functionalization with urea/thiourea, *Materials Science and Engineering: C*, Volume 109, 2020.

S. Zhu; y. Song; X. Zhao; J. Shao; J. Zhang; B. Yang, The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): current state and future perspective. *Nao Research*, 2015, 8, 2: 355-381

Tang, L., Ji, R., Li, X., Teng, K. S., & Lau, S. P. (2013). Energy-level structure of nitrogen-doped graphene quantum dots. *Journal of Materials Chemistry. C, Materials for Optical and Electronic Devices*, 1(32), 4908–4915.

Tu, Y., Wang, S., Yuan, X., Song, P., Wei, Y., Qin, K., Zhang, Q., & Ji, X. (2020). Hydrothermal synthesis of Auricularia auricula derived nitrogen, phosphorus-doped carbon dots and application in Ag(i) and 4-nitrophenol detection and bioimaging. *Analytical Methods: Advancing Methods and Applications*, 12(17), 2237–2243.

Valdes, L. (2019). Estudios de propiedades electrónicas, elásticas y piezoeléctricas de nanoestructuras de materiales semiconductores. Tesis doctoral. UNIVERSIDAD NACIONAL DEL NORDESTE. Argentina.

Vega, J. P., & Peñalosa, C. (1983). Ondas planas. Madrid: Ciudad Universitaria Madrid.

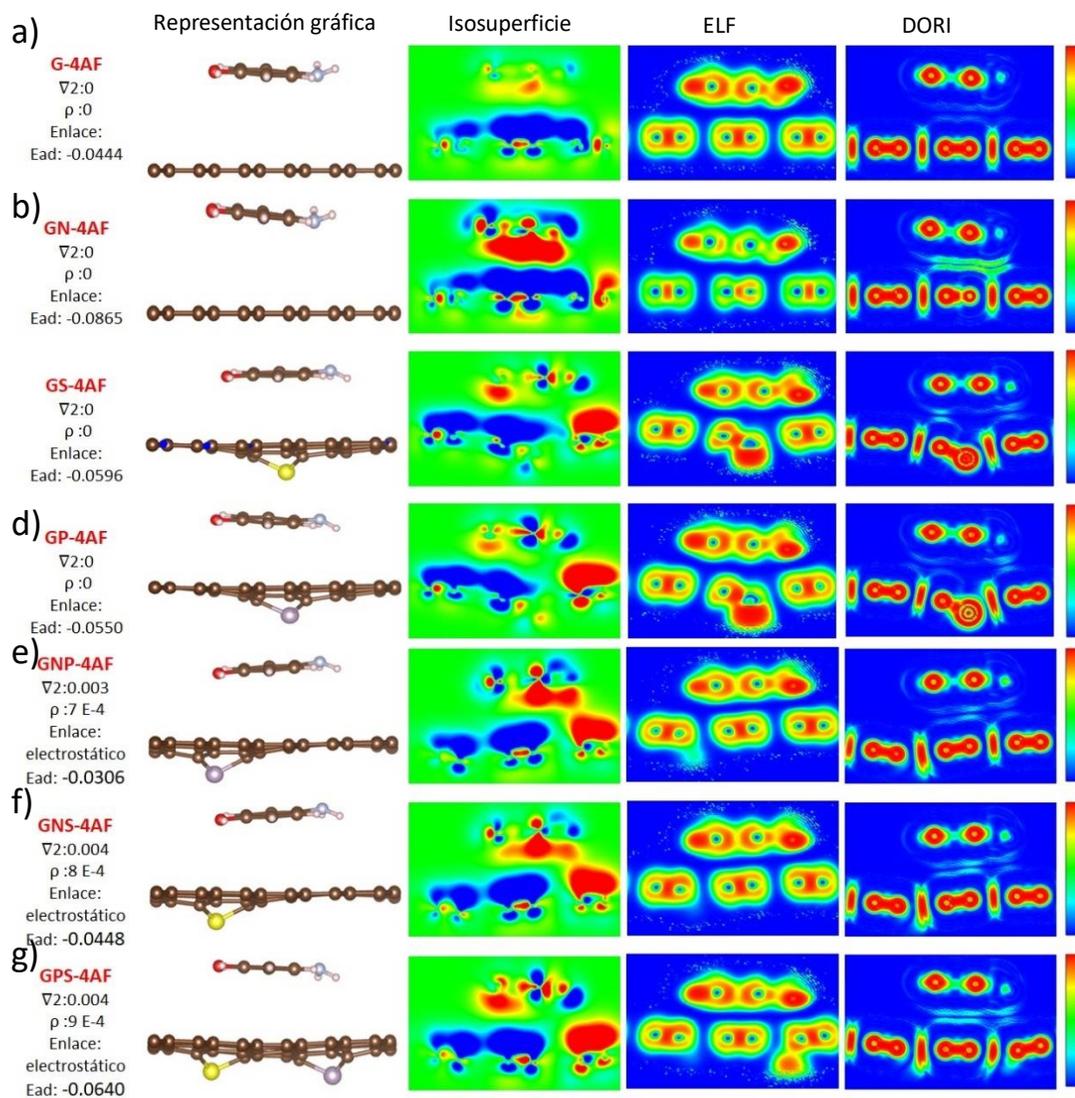
Villa Ortega, V. (10 de Julio de 2017). Pseudopotenciales transferibles para elementos de transición en la Teoría del Funcional de la Densidad.

Wang, Y., & Hu, A. (2014). Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry. C, Materials for Optical and Electronic Devices*, 2(34), 6921.

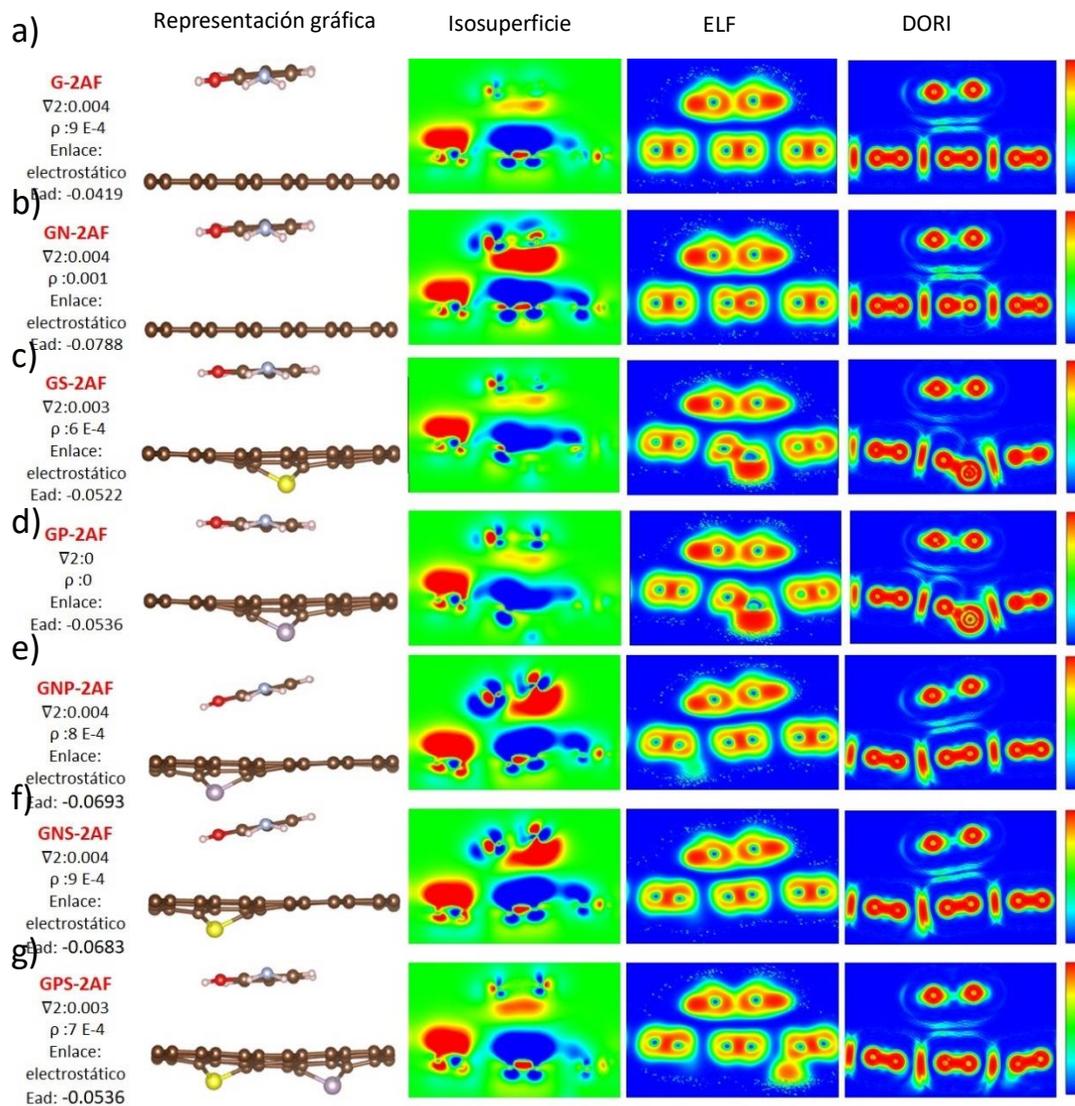
Wang, Z., Su, R., Wang, D., Shi, J., Wang, J.-X., Pu, Y., & Chen, J.-F. (2017). Sulfurized graphene as efficient metal-free catalysts for reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(46), 13610–13617.

Yaoping Hu, Zhijin Gao, Sewage sludge in microwave oven: A sustainable synthetic approach toward carbon dots for fluorescent sensing of para-Nitrophenol, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 382,2020,

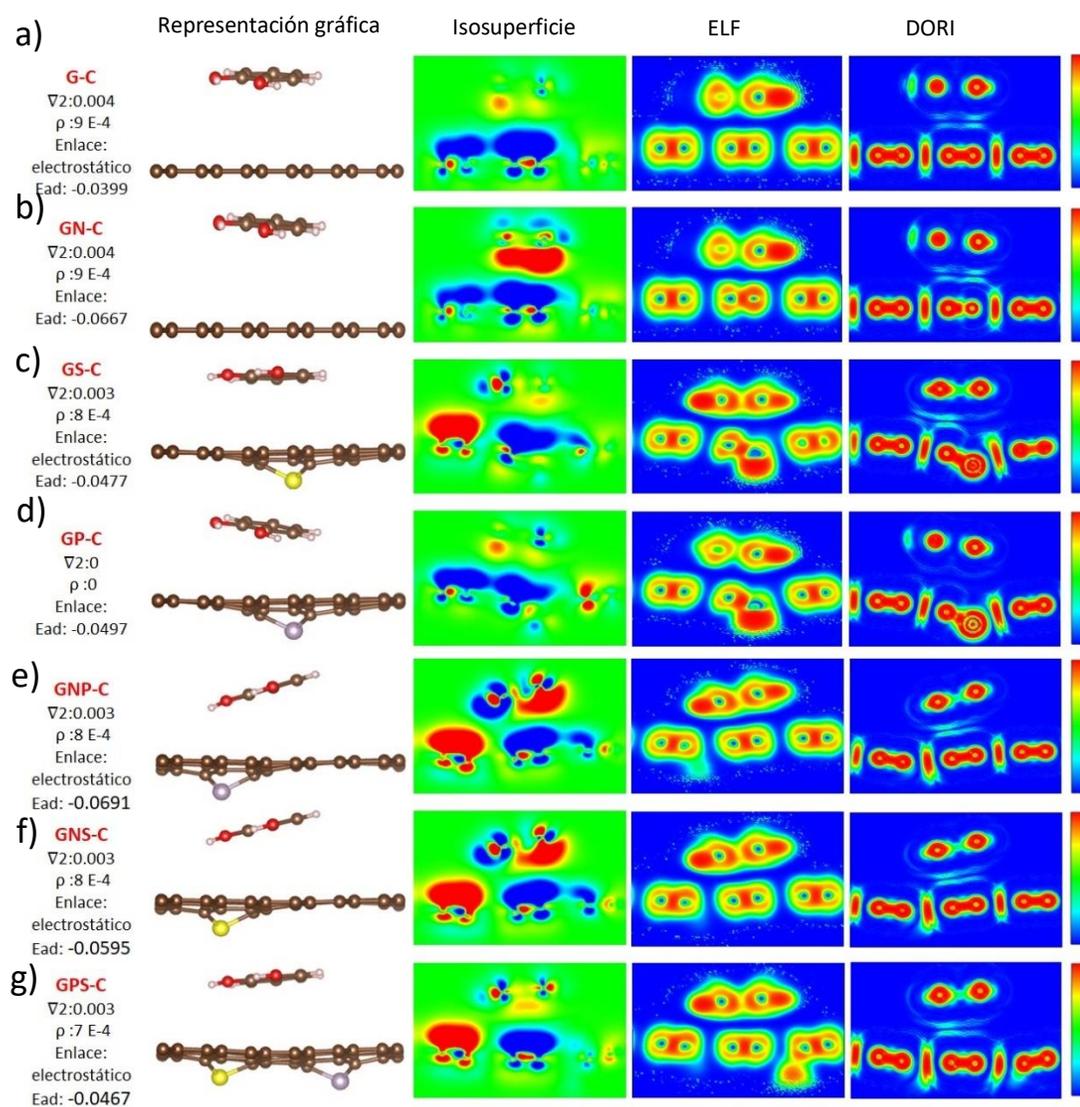
Apéndice



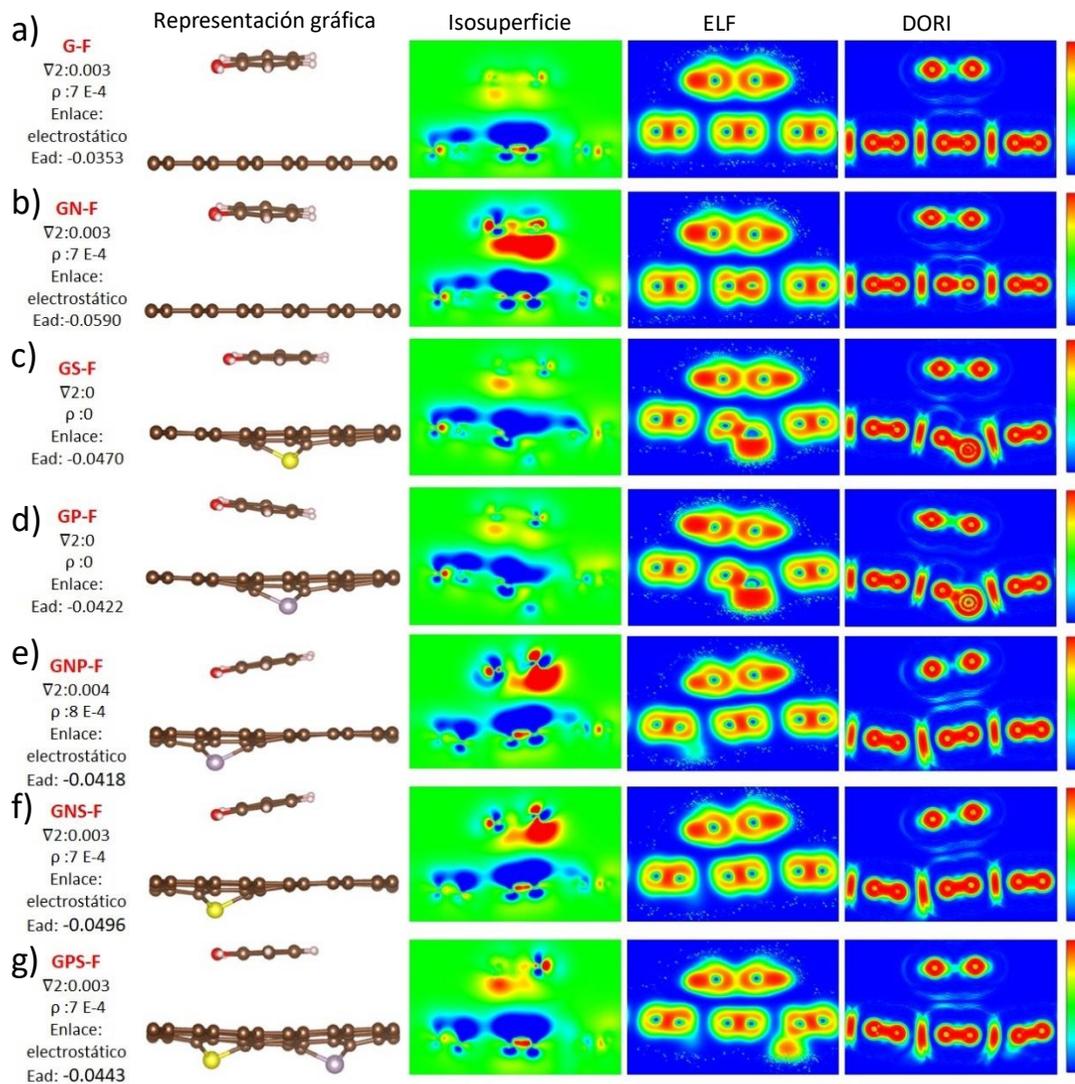
Apéndice 1 Gráficas de intención entre 4AF y superficies de carbono, a) G, b) GN, c) GS, d) GP, e) GNP, f) GNS y g) GPS.



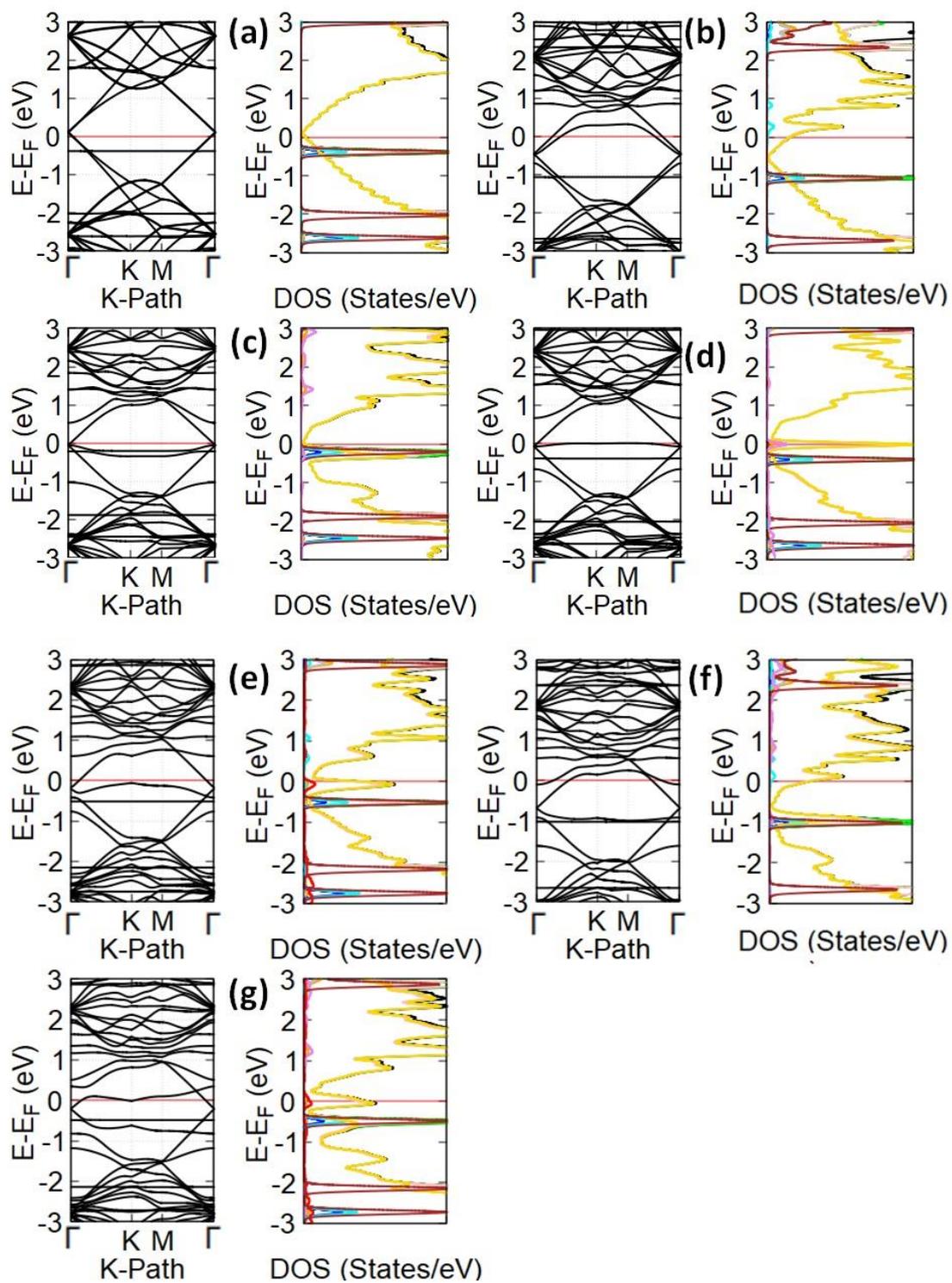
Apéndice 2 Gráficas de intención entre 4AF y superficies de carbono, a) G, b) GN, c) GS, d) GP, e) GNP, f) GNS y g) GPS.



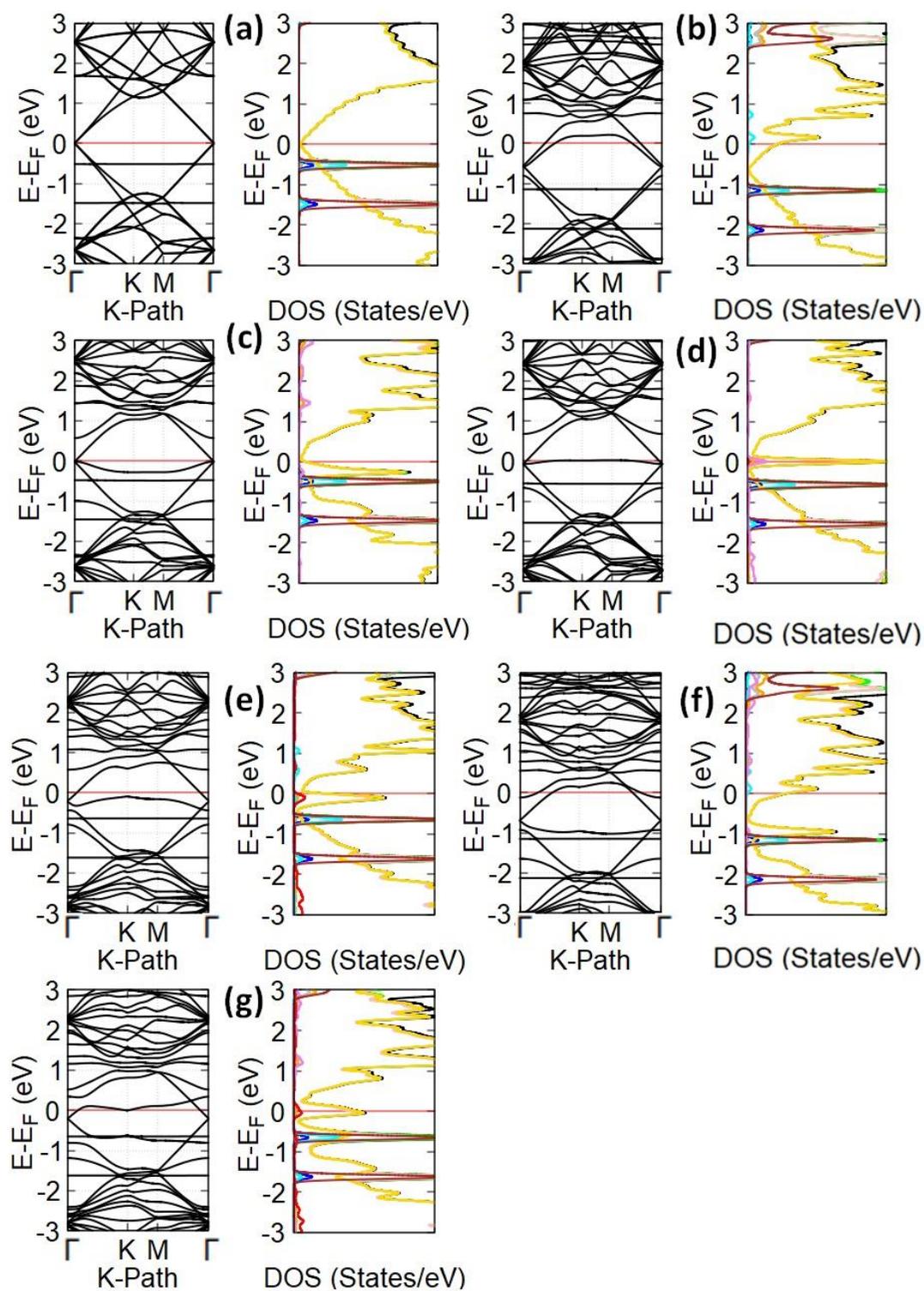
Apéndice 3 Gráficas de intención entre catecol y superficies de carbono, a) G, b) GN, c) GS, d) GP, e) GNP, f) GNS y g) GPS.



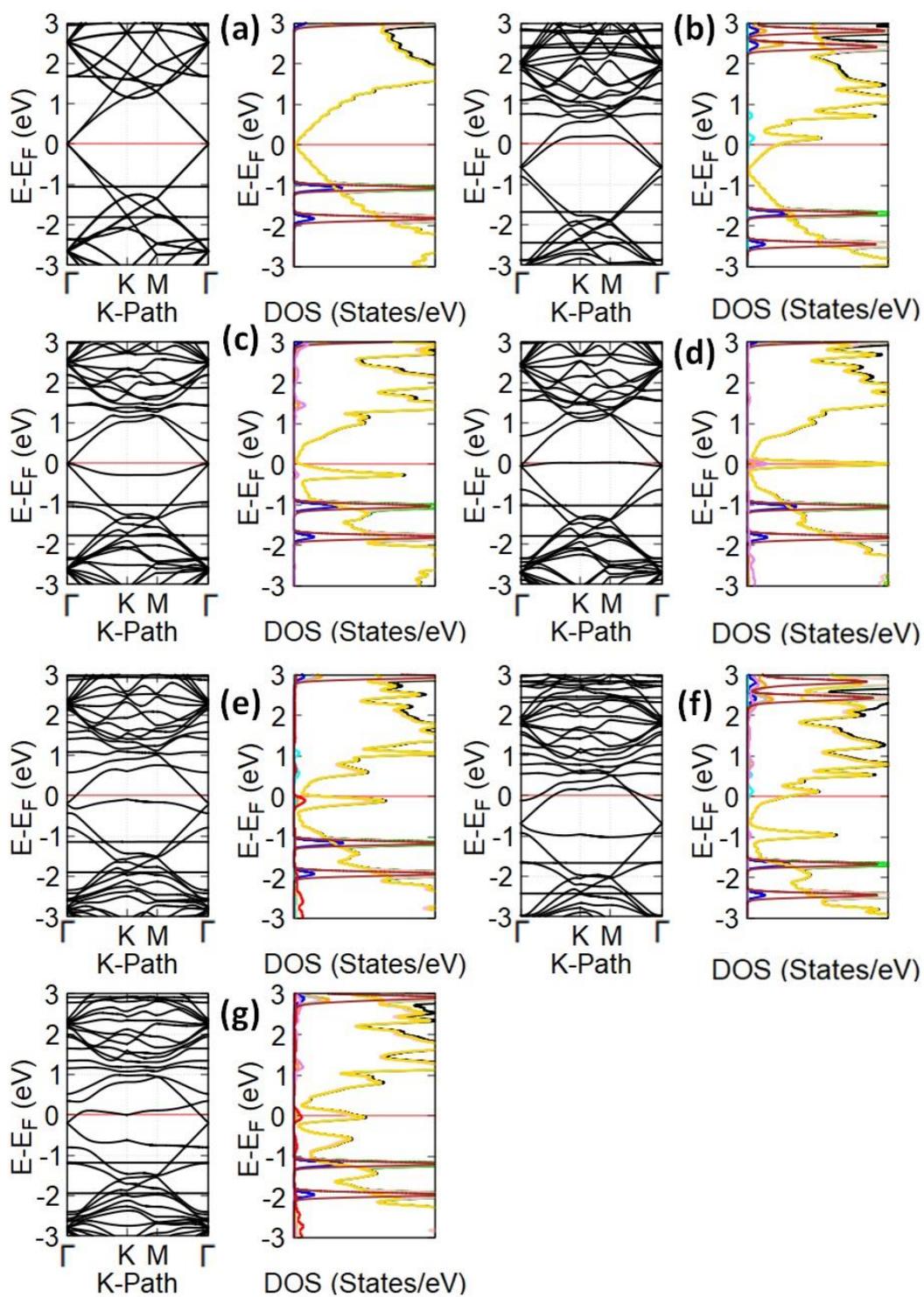
Apéndice 4 Gráficas de intención entre fenol y superficies de carbono, a) G, b) GN, c) GS, d) GP, e) GNP, f) GNS y g) GPS.



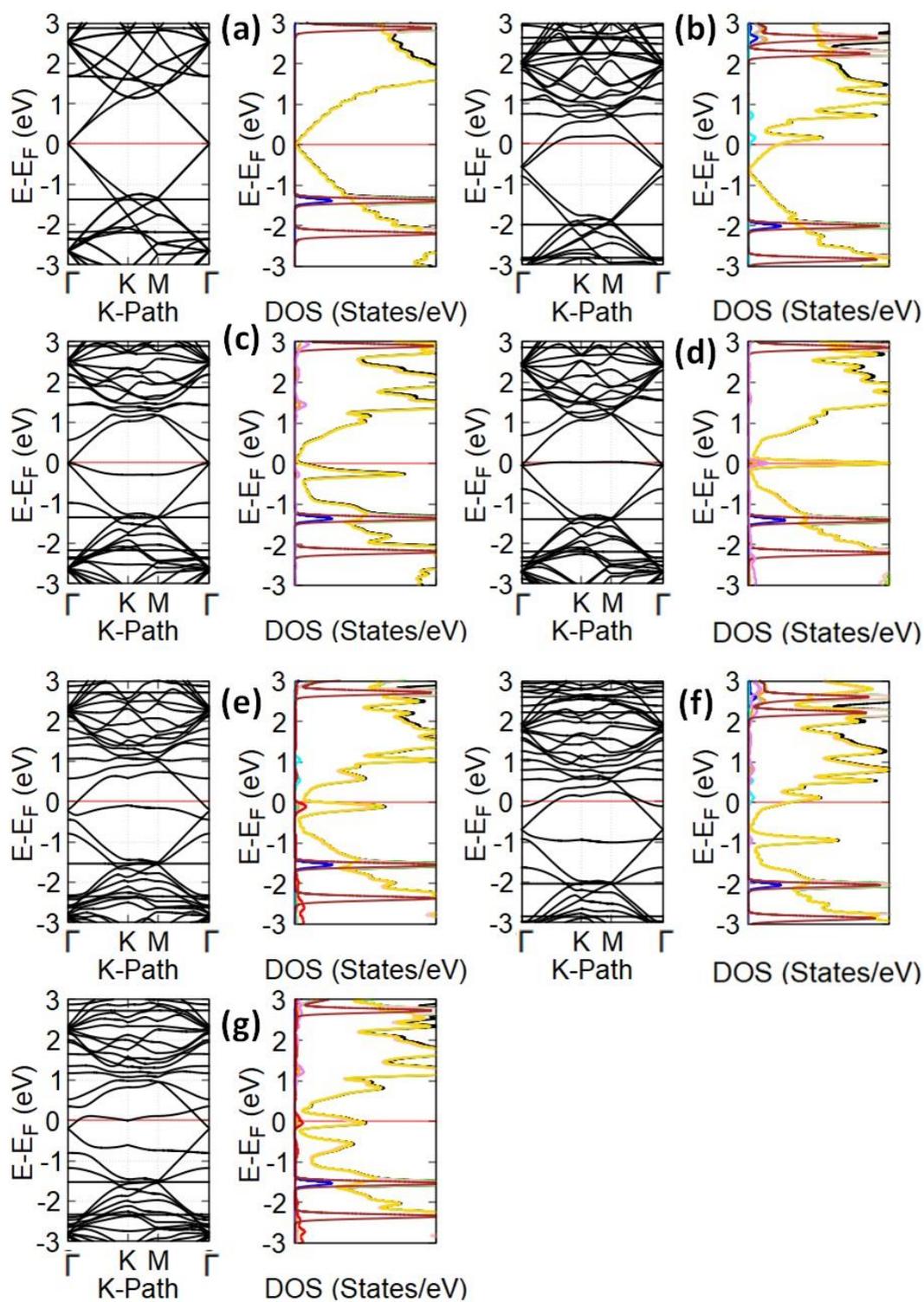
Apéndice 5 Estructura de bandas y espectro PDOS de superficies dopadas (a) grafeno prístino, (b) N, (c) S, (d) N-S, (e) P, (f) N-P y (g) P-S, interaccionando con 4AF.



Apéndice 6 Estructura de bandas y espectro PDOS de superficies dopadas (a) grafeno prístino, (b) N, (c) S, (d) N-S, (e) P, (f) N-P y (g) P-S, interaccionando con 2AF.



Apéndice 7 Estructura de bandas y espectro PDOS de superficies dopadas (a) grafeno prístino, (b) N, (c) S, (d) N-S, (e) P, (f) N-P y (g) P-S, interaccionando con Catecol.



Apéndice 8 Estructura de bandas y espectro PDOS de superficies dopadas (a) grafeno prístino, (b) N, (c) S, (d) N-S, (e) P, (f) N-P y (g) P-S, interaccionando con Fenol.

Espectroscopia UV-Vis

La espectroscopia UV-Vis se basa en la absorción de energía para la promoción de electrones a estados excitados. Debido a la adsorción de radiación de entre 160 a 780 nm del espectro electromagnético (pertenecientes a la región ultravioleta y visible) por una molécula, los electrones que se promueven son electrones de enlace de moléculas, los picos de adsorción que se obtienen a través de esta técnica sirven para identificar la presencia de grupos funcionales, así como, de otros elementos (Cubas et al., 2018).

Microscopio electrónico de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés) es un instrumento que escanea la superficie de una muestra con un haz de electrones finamente convergentes en el vacío, detecta la información (señales) producida en ese momento a partir de la muestra y presenta una imagen ampliada de la superficie de la muestra en la pantalla del monitor.

Al irradiar la muestra con un haz de electrones en el vacío, se generan electrones secundarios, electrones retro dispersados, rayos X característicos y otras señales. El SEM utiliza principalmente señales de electrones secundarios o de electrones retro dispersados para formar una imagen. Los electrones secundarios se producen cerca de la superficie de la muestra y la imagen SE obtenida al detectar estos electrones refleja la fina estructura topográfica de la muestra.

Los electrones retro dispersados son aquellos reflejados al chocar con los átomos que componen la muestra, y el número de estos electrones depende

de la composición (número atómico promedio, orientación del cristal, etc.) de la muestra. (Hitachi,2009)

Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés) es una técnica de microscopía mediante la cual un haz de electrones se transmite a través de una muestra ultrafina, interactuando con la muestra a medida que pasa. Se forma una imagen a partir de la interacción de los electrones transmitidos a través de la muestra; la imagen se amplía y se enfoca en un dispositivo de imagen, como una pantalla fluorescente, en una capa de película fotográfica, o para ser detectada por un sensor como una cámara de dispositivo de carga acoplada. En un TEM, un haz monocromático de electrones se acelera a través de un potencial de 40 a 100 kilovoltios (kV) y pasa a través de un fuerte campo magnético que actúa como una lente. La resolución de un TEM moderno es de aproximadamente 0,2 nm. Esta es la separación típica entre dos átomos en un sólido. Esta resolución es 1.000 veces mayor que la de un microscopio óptico y unas 500.000 veces mayor que la del ojo humano (Goldstein, 2003).

Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia FTIR (infrarroja por transformada de Fourier por sus siglas en inglés), es el método preferido de espectroscopia infrarroja. En la espectroscopía infrarroja, la radiación IR pasa a través de una muestra. Parte de la radiación infrarroja es absorbida por la muestra y otra parte pasa (se transmite). El espectro resultante representa la absorción y transmisión molecular, creando una huella digital molecular de la muestra. Como una huella dactilar, no hay dos estructuras moleculares únicas que produzcan el mismo espectro infrarrojo. Esto hace que la espectroscopia infrarroja sea útil para varios tipos de análisis. Un espectro infrarrojo representa una huella dactilar de una muestra con picos de absorción que corresponden a las

frecuencias de vibraciones entre los enlaces de los átomos que componen el material. Debido a que cada material es una combinación única de átomos, no hay dos compuestos que produzcan exactamente el mismo espectro infrarrojo. Por lo tanto, la espectroscopia infrarroja puede resultar en una identificación positiva (análisis cualitativo) de cada tipo diferente de material. Además, el tamaño de los picos en el espectro es una indicación directa de la cantidad de material presente.

Con los algoritmos de software modernos, el infrarrojo es una excelente herramienta para el análisis cuantitativo. La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se desarrolló para superar las limitaciones encontradas con los instrumentos dispersivos. La principal dificultad fue el lento proceso de escaneo. Se necesitaba un método para medir todas las frecuencias infrarrojas simultáneamente en lugar de individualmente. Se desarrolló una solución que empleaba un dispositivo óptico muy simple llamado interferómetro. El interferómetro produce un tipo único de señal que tiene todas las frecuencias infrarrojas "codificadas". La señal se puede medir con rapidez, generalmente del orden de un segundo más o menos. Por lo tanto, el elemento de tiempo por muestra se reduce a unos pocos segundos en lugar de varios minutos. La señal resultante se llama interferograma, que tiene la propiedad única de que cada punto de datos (una función de la posición del espejo en movimiento) que compone la señal tiene información sobre cada frecuencia infrarroja que proviene de la fuente (Brochure, 2022).

Debido a que el analista requiere un espectro de frecuencia (una gráfica de la intensidad en cada frecuencia individual) para hacer una identificación, la señal de interferograma medida no se puede interpretar directamente. Se requiere un medio para "decodificar" las frecuencias individuales. Esto se puede lograr a través de una conocida técnica matemática llamada transformada de Fourier. Esta transformación la realiza la computadora, que luego le presenta al usuario la información espectral deseada para el análisis.

Anexos

Participación con poster en la XX Reunión Mexicana de Físicoquímica Teórica

El Comité Nacional de la

Reunión Mexicana de Físicoquímica Teórica

XX REUNION MEXICANA DE FISICOQUIMICA TEORICA
Otorga la presente



CONSTANCIA

A: Alan Omar Cardoso Juarez, Jesús Muñoz Soria, Christian Alejandro Celaya López, Naveen Kumar Reddy Bogireddy, Vivechana Agarwal

Por su participación en la XX RMFQT con el trabajo “Puntos de carbono dopados con nitrógeno como sensores ópticos de 4-Nitrofenol”, ocurrida en Cuernavaca, Morelos del 17 al 19 de noviembre de 2022

UAEM
Comité Local de la RMFQT

UNAM
Comité Nacional de la RMFQT

Anexo 1 Constancia de participación con poster en la XX Reunión Mexicana de Físicoquímica Teórica.

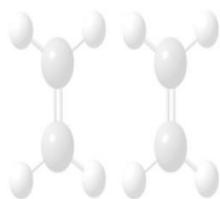
Participación con asistencia en la XX Reunión Mexicana de Físicoquímica Teórica

El Comité Nacional de la

Reunión Mexicana de Físicoquímica Teórica

XX REUNION MEXICANA DE FISICOQUIMICA TEORICA

Otorga la presente



CONSTANCIA

A: Alan Omar Cardoso Juarez

Dra. Cercis Morera Boado
Comité Local de la RMFQT

Dr. Joaquín Barroso Flores
Comité Nacional de la RMFQT

Por su asistencia a la XX RMFQT ocurrida en Cuernavaca, Morelos del 17 al 19 de noviembre de 2022

Anexo 2 Constancia de asistencia a la XX Reunión Mexicana de Físicoquímica Teórica.

**Participación en taller en el Congreso Internacional en tecnología
Innovación y Docencia (CITITD 2023)**



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

**EL TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO
A TRAVÉS DEL INSTITUTO TECNOLÓGICO DE ZACATEPEC**

OTORGA EL PRESENTE

RECONOCIMIENTO

A

ALAN OMAR CARDOSO JUÁREZ

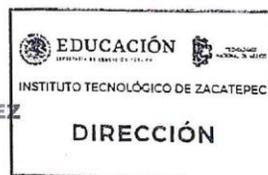
POR APOYO AL TALLER REALIZADO DEL 26 DE ABRIL CON UNA DURACIÓN DE 4 HORAS:

**“NANOMATERIALES SOSTENIBLES PARA LA
IDENTIFICACIÓN Y ELIMINACIÓN DE CONTAMINANTES
EN AGUA”**

DENTRO DEL MARCO DEL CONGRESO INTERNACIONAL EN TECNOLOGÍA,
INNOVACIÓN Y DOCENCIA (CITITD 2023) CELEBRADO DEL 25 AL 27 DE ABRIL DEL 2023

ZACATEPEC, MOR., 27 DE ABRIL DE 2023.

LORENZO O. HERNÁNDEZ
DIRECTOR



Anexo 3 Reconocimiento por apoyo en taller en el Congreso Internacional en tecnología
Innovación y Docencia (CITITD 2023)

Participación en el concurso de posters en el XXIV Aniversario del Centro de investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas




XXIV AÑOS DE INVESTIGACIÓN DE EXCELENCIA E INNOVACIÓN

LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS, A TRAVÉS DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

OTORGA EL PRESENTE RECONOCIMIENTO A

Alan Omar Cardoso Juarez

*Por su destacada participación en el concurso de posters, con el proyecto :
" Puntos de carbono dopados con nitrógeno como sensor óptico de 4-Nitrofenol "
en el marco del XXIV Aniversario del Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas.
Que se llevó a cabo el día 15 de Marzo de 2023.*

DR. J JESÚS ESCOBEDO ALATORRE
TITULAR DE LA DIRECCIÓN
CIICAP-UAEM



FOLIO:114/23



Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRONICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

J JESUS ESCOBEDO ALATORRE | Fecha:2023-04-17 14:37:28 | Firma:MI+4+5E4RT0C0P7Y4A4AN0q0P4UR8EgY0V20M1RE80Y0RE8Q70A4e0C0y0v0m0V0D0K0+FD0q0PT8F0Y0A0J0E0F0V0C0K0P0m0H0m0P00M0Z0m0V13W0E0M0d0W04m0D0K0N0B0V0J0S0M0+0087F0m0e0Y0h0s0t0q0C0W100D0J0N0V03N0H0G0F0+1mm0E0Y0J0P0N0P0C011E0A072a0A0c07e0E7a0Z0L0V0M0M0C0S0F0U0z0N0B0J0233Y0V1T0E0X0T0a0e0R0R0A0F0C0L0H0U0B022Y0T0C0D0G0L0M0e0m0V0Q0e0m0N0Y0V0g0P0B0L042B0Y2448060P0j0L0K0G0+...

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



0WYVPT8

<https://firma.uaem.mx/Repositorio/Doc/Doc7DewqKXRN8E0ky88Vks>



Anexo 4 Reconocimiento por participación en el concurso de posters en el XXIV Aniversario del Centro de investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas

Participación como ponente en el Seminario de Estudiantes de Ciencia de Morelos



Anexo 5 Reconocimiento por participación como ponente en el Seminario de Estudiantes de Ciencia de Morelos

Cuernavaca, Morelos, 12 de junio de 2023.

DR. JUAN CARLOS GARCÍA CASTREJÓN
COORDINADOR DEL POSGRADO
EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
P R E S E N T E

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada: Estudio teórico-experimental de nanomateriales compuestos con base de carbono para la detección de moléculas orgánicas., que presenta el alumno **Alan Omar Cardoso Juarez**, para obtener el título de **Maestría en Ingeniería y Ciencias Aplicadas**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es **APROBATORIO**.

Atentamente
Por una humanidad culta
Una universidad de excelencia

DR. ADALBERTO ALEJO MOLINA

DR. EDGAR EDUARDO ANTÚNEZ CERON

DR. NAVEEN KUMAR REDDY BOGIREDDY

DR. JESÚS MUÑIZ SORIA

DRA. VIVECHANA AGARWAL

Se adiciona efirma UAEM



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

NAVEEN KUMAR REDDY BOGIREDDY | Fecha:2023-06-13 10:30:09 | Firmante

UzEgezBYkKJLsPgTb211TNHxwmjAl2ShQQqYHalvI2hm075ifGnAn9feSOO3CPAgmsgSlrsbMUEXjmCx/75CW4ZA/i2koOrsnYiWPh4+8YQFu33oKp3JIKWScDApEOeNw9MM24ZZ/H7sBt78Oajz/fyyEQdCGcbVgNk7yLcZY7DvjD0RJK0ulDtlITqwyqcvGHku1YOcfkyN1+zpGcMMb89lyVLK0cZsWV+gV+XKId2FrShwLYlecnYlXiQDBPv11CCmJXOB7sWc91nnc1M1O+dn9eyK1c/kgxz0o2iWpJ5deVxqZLW2wC4BegDzL57zrC0K89CcxhVZvAng+WAlg==

VIVECHANA AGARWAL | Fecha:2023-06-13 21:10:37 | Firmante

BJAsJESZ5+A3RKc5ampfAzTsZJ5XoGorutKU1Q7NNCIIIP4P+TVMVOKqkQS5Obo1UcUfSH0PeD0hbP77hu9CQIKWLMOG2xaiMSHaHt2zDi+uxREYkFKItgvDUSclGnornrzhpwrAc04h4jZw/gvTICQ3e7PhekJfobTxZicvSaYFOJznpWEayrONuZ3E8zPPL8uhm6XhX4kwCLDRJyggqscBEfXaayl2MynibUpycMnkZ25LR2HBcxYIAa2CNR2jPnofKHXYHBpz45BV4CzJwb54zhw93xX6WPAdjxN/FZSf0pqfQ7BsAeHE0uJc3zb813Fcdn2QgLitovbF4dP2CfA==

JESÚS MUÑIZ SORIA | Fecha:2023-06-14 17:05:47 | Firmante

p+Vq9SIBga5RckpDaw83RVxuFv4M0jPnsqpRh/HkfAfvjMqgENj6w5WfatQm+Ax3GYv4gyb6doHVUkuBWRHUUjjeJa+LVVoXSc3bDLGVb5hXLO90xvo7RooX/rHEsSx4Ik4WU5sQ/9NswXJWF3uzy5pbd/xmY17+4Vyl97QbMtKujz2LMnv0nh34R4sHT33OZWcCYqKsta/7U5Qt3JeEGG3jTiRbcl3rE7Wbs6BBF71bSWQxMe4+Mm41UCdbI4BLGzI0QHlgPkqPxfKlV2hhaPriyeTByUnKRZ5tRAX1etdgV1AwPMraPE068FEp+JX4ngsQPjXCq2ZWQO53GGLxg==

ADALBERTO ALEJO MOLINA | Fecha:2023-08-07 15:39:47 | Firmante

Tmb/frwb0vtVA9UxkUfsOWHVQqrvhFikOGAsyn3xM/YI1G5p6phmVscLsDVZznIG7mEjfsct1dJ5WgJhPOb94R+A8A3x6kraGzqjCESFeRAZx5Eb1ST7p2iJb1Eu/6xCMuKUOAkiXtEbWtvfRNAsGTlJoA/CotWkV1M39/sS+PzUa9m/MEyGakoF9e2GY0T8pjYgWE0a5vLXHJ6QpaH0sqdQXJE1RwTaggByoHhZG+7se79hEKa5KZcNO7GoOGdtWSlztUDfudQewAruw/Q/a0uW2fJswRfqlMgMteCGOhCFqS2SqM/7er6GyOvBOxApJ5XwfOlhxpYWA4F/mQ==

EDGAR EDUARDO ANTUNEZ CERON | Fecha:2023-08-18 12:34:32 | Firmante

mP652fsuDYA4VgU04qMZGNvFPEr8gFRBhJ2os6q+IZbqm4eTt+fuovtHP9yzNEWpNUEIV6PZSFC6HjVl9CiQnliitFR+JnNB55/JoJVWJasVXqlsZTanm2JztpOdQIIGX00FzsDXP/o9z/nF1KOKHAFE1S/SbPwj1fdBsGRxH4BceK81ldcWiawKV55no2VCuwNvS25JfohZgEHCJUTWRfCn+kctM3X9+2B3ePjZkd37XwgIDPtdWb98e+OTaTiu67rmiPhtq2fslvsZHPF6ynzngN/Dw7kq/ctavQ1goVJMhpz8Q4WAMGCC9ykVIUugkePkGjH8S94ZnrfBjxt+Xg==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



[WJ3AtDoCe](#)

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/KLKiQ8e4D9hn2gvaUVIYme3lqOvclHq>

